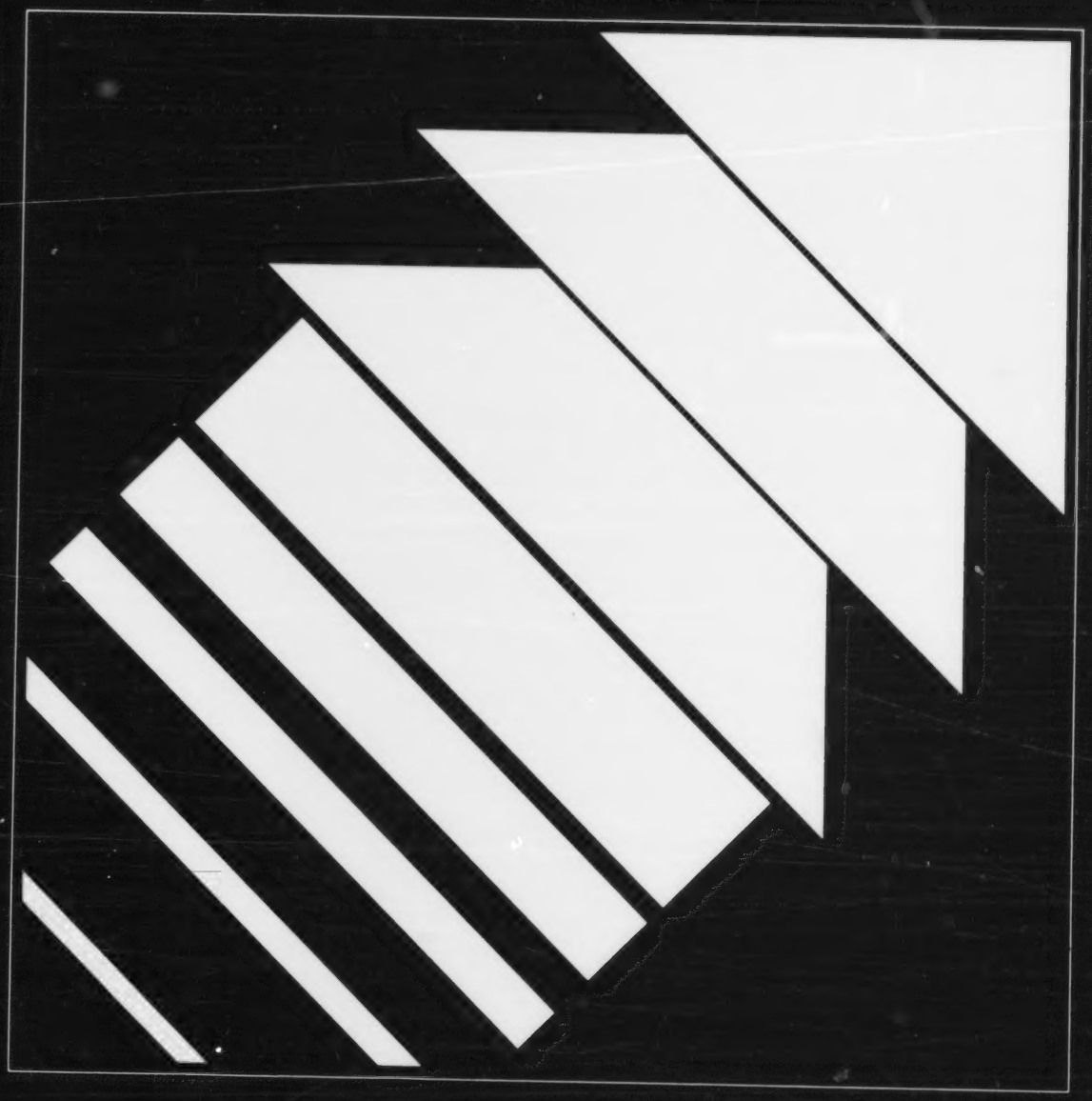
PROGRAMME
NATIONAL
DE RECHERCHE
SUR LES RÉSIDUS
D'URANIUM

MANUEL DE MÉTHODES RADIOANALYTIQUES

PNRRU-3F



Canada

88-01170/

MANUEL DE MÉTHODES RADIOANALYTIQUES

Les Consultants Monenco Limitée: Norman W. Chiu et John R. Dean

Programme national de recherche sur les résidus d'uranium

PNRRU-3F

MICROMEDIA

74pp

CANMET

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

PRIX D'EXCELLENCE DU CANADA 1986

PALME D'ARGENT EN TRANSFERT DE TECHNOLOGIE

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987

En vente au Canada par l'entremise des

Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue	M39-15/3-1986F	au Canada:	$6.00
ISBN	0-660-92203-7	à l'étranger:	$7.20

Prix sujet à changement sans préavis

AVANT-PROPOS

Environ 130 millions de tonnes de déchets de mine (résidus) provenant de l'exploitation minière et du broyage du minerai d'uranium reposent actuellement en surface ou près de la surface du sol au Canada. Lors des audiences publiques et des autres forums convoqués en rapport avec les propositions de nouvelles installations pour la production d'uranium, plusieurs intervenants ont exprimé leur inquiétude quant aux répercussions que ces déchets peuvent avoir sur l'environnement dans le futur. Selon les organismes gouvernementaux de réglementation, les résidus d'uranium peuvent avoir des effets à long terme sur l'environnement et la santé, effets qu'on ne peut, dans l'état actuel des connaissances, expliquer complètement.

Pour donner suite à une étude d'une année effectuée par un groupe de spécialistes du gouvernement, de l'industrie et des universités sur les problèmes éventuels à long terme que peut entraîner l'exploitation de résidus d'uranium, le gouvernement fédéral a décidé de lancer un programme de R&D afin de permettre de faire la lumière sur la nature et la portée de problèmes qui pourraient survenir dans le futur. On prévoit que les résultats d'un tel programme serviront à la Commission de contrôle de l'énergie atomique et aux organismes provinciaux de réglementation dans l'établissement de critères relatifs au déclassement et à l'abandon des résidus d'uranium. C'est dans ce but précis que le Programme national de recherche sur les résidus d'uranium du CANMET a reçu jusqu'à 9,5 millions de dollars en subventions sur une période de cinq ans.

L'objectif principal de ce programme est de fournir une banque d'information valable du point de vue scientifique qui puisse aider les organismes gouvernementaux de réglementation à prendre des décisions en toute connaissance de cause et en toute assurance, et à établir des critères pour la protection à long terme de l'environnement et de la santé humaine. Dans cette banque de données scientifiques, on trouvera, entre autres choses, une description des procédés chimiques et physiques en cause dans les éléments constituants de résidus et de leurs voies de déplacements à partir des résidus jusque dans la biosphère.

Les activités du Programme national de recherche sur les résidus d'uranium, qui ont toutes été données par contrat, incluaient la recherche sur les phénomènes survenant dans le comportement et le déplacement des contaminants provenant des résidus, sur l'échantillonnage et les mesures sur le terrain, sur les analyses chimiques et sur la modélisation. Une partie importante du Programme a consisté à préparer des manuels dans lesquels sont incorporés les résultats de ce travail.

Ce manuel a été préparé dans le but de fournir de l'information et des données très récentes qui pourront être d'un grand intérêt et d'un usage pratique pour les gens directement concernés par l'aspect opérationnel de l'exploitation des résidus d'uranium et de sa réglementation.

W.G. Jeffery
Directeur général
Centre canadien de la technologie
des minéraux et de l'énergie

FOREWORD

In Canada there are currently about 130 million tonnes of mine wastes (tailings) produced from the mining and milling of uranium ore that are on or near the surface. At public hearings and other forums held in connection with proposals for new uranium production facilities, concern has been expressed about the impact that these wastes may have on the environment in the future. Government regulatory agencies believe that there may be long-term environmental and health consequences associated with uranium tailings that are not yet fully understood.

As a result of a year-long study by a group of experts from government, industry and the universities, into the possible long-term problems of uranium tailings management, the Federal Government decided to launch an R & D program to assist in clarifying the nature and extent of problems that may arise in the future. It is anticipated that the results of such a program will be of use to the Atomic Energy Control Board and to provincial regulatory agencies in the establishment of criteria for the decommissioning and abandonment of uranium tailings. To this end, the National Uranium Tailings Program of CANMET has been funded to the extent of $9.5 million for a period of five years.

The main objective of this Program is to provide a scientifically credible information base that will assist government regulatory agencies in making confident, knowledgeable decisions, and in establishing criteria for the long-term protection of the environment and human health. The scientific information base will, among other things, describe the chemical and physical processes that involve tailings constituents and their movement along pathways from the tailings into the biosphere.

The National Uranium Tailings Program's activities, which have been entirely contracted out, have included research into the processes involved in the behaviour and movement of contaminants from tailings, field sampling and measurements, chemical analyses and predictive modelling. As an important part of the Program output, manuals have been prepared that incorporate the results of this work.

This manual has been prepared for the purpose of making available up-to-date information and data that will be of interest and practical use to those directly concerned with operational aspects of uranium tailings management and regulation.

W.G. Jeffery
Director General
Canada Centre for Mineral and Energy
Technology

PRÉFACE

La préparation de ce manuel de laboratoire a été effectuée sous le bénéfice du contrat de numéro de série OSQ83-00134 du MAS. Ce manuel a été mis au point, sous forme de guide de référence, dans le but d'aider les participants au Programme national de recherche sur les résidus d'uranium (PNRRU) à satisfaire aux exigences analytiques de ce programme.

Selon les termes de ce contrat, ce manuel devrait être (avec certaines limites) un compendium des meilleures méthodes existantes pour chaque paramètre, et il devrait comporter une section réservée aux recommandations de l'entrepreneur en ce qui concerne les méthodes les plus appropriées pour le PNRRU.

Norman W. Chiu et John R. Dean
Les Consultants Monenco Limitée
Mars 1984

DÉNÉGATION DE RESPONSABILITÉS

Ce manuel a été préparé dans le cadre du Programme national de recherche sur les résidus d'uranium du CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada. La mention, dans ce manuel, d'un produit, procédé ou service commercial précis, que ce soit par citation de l'appellation commerciale, de la marque de commerce, du nom du fabricant ou autres, ne constitue pas et ne suppose pas nécessairement l'adoption, la recommandation ou la préférence de ce produit, procédé ou service. Les points de vue et les opinions exprimés dans ce manuel n'engagent que les auteurs.

Les méthodes détaillées dans ce manuel se sont révélées aussi précises et exactes que l'avaient indiqué les équipes expérimentées de laboratoire de chimie, avec l'appareillage analytique spécifié pour le type de matériaux qui sont habituellement analysés. Le gouvernement canadien ne reconnaît aucune garantie explicite ou implicite, n'assume aucune responsabilité légale et ne répond pas de l'exactitude, de l'utilité et de l'état complet de l'information, de l'appareillage, des produits ou des méthodes cités.

SOMMAIRE

Ce *Manuel de méthodes radioanalytiques* comporte 12 chapitres. Il inclut une revue de la documentation pertinente, jusqu'à la fin de 1982, sur la mesure des espèces radioactives énumérées aux termes du contrat. On trouve aussi, dans ce manuel, la méthodologie recommandée pour la décomposition d'échantillons de terre, de résidus, de minerai, d'échantillons biologiques et de filtres à air. On y présente aussi une méthodologie analytique détaillée pour la mesure des activités globales alpha, bêta et gamma et le dosage de l'uranium, du radium-226, du radium-228, du plomb-210, du thorium-232, du thorium-230, du thorium-228, du thorium total, du radon-222, du radon-220 et du radon-219.

INTRODUCTION

En janvier 1979, CANMET a publié un rapport intitulé *Radiochemical Procedures for the Determination of Selective Members of the Uranium and Thorium Series* (Rapport CANMET 78-22, G.L. Smithson, J.L. Dalton et D.L. Masson). Plusieurs des méthodes et des appareils proposés dans ce rapport n'en étaient encore, à cette époque, qu'aux premiers stades de développement. Cependant, au cours des années qui ont suivi, beaucoup de chercheurs ont fait un travail remarquable pour améliorer ces techniques radioanalytiques. Le Programme national de recherche sur les résidus d'uranium (PNRRU) a reconnu qu'il devrait subventionner un nouveau manuel de méthodes radioanalytiques, contrat qui a été attribué à la compagnie Les Consultants Monenco Limitée de Calgary.

Je voudrais remercier le Dr Norman W. Chiu et le Dr John R. Dean de Monenco pour l'effort qu'ils ont mis à réunir les composantes de ce manuel. Leur connaissance approfondie de la technique de pointe actuelle et de ses applications pratiques dans un laboratoire de travail se reflète clairement dans ce manuel. J'aimerais aussi remercier le Dr Clint W. Smith pour avoir fait la critique des sections statistiques de chaque méthode et pour avoir préparé l'Annexe A traitant de l'estimation et du rapport des incertitudes opérationnelles dans les dosages radiochimiques. Je voudrais également remercier M. Lloyd Dalton ainsi que le Dr Gene Smithson pour leur travail d'édition soigné de ce manuel. Par leurs efforts, ils ont assuré que le document réponde aux normes scientifiques et aux normes d'édition exigées par CANMET.

Plusieurs autres personnes ont aussi contribué à ce projet, à des moments différents. Leurs efforts ont été grandement appréciés par le personnel du PNRRU. Le résultat de tous ces efforts est un manuel qui servira aux chimistes de radioanalyse pour bien des années à venir.

Roy John
Directeur du projet, Mesures
Programme national de recherche sur les résidus d'uranium

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS i

PRÉFACE iii

DÉNÉGATION DE RESPONSABILITÉS iii

SOMMAIRE v

INTRODUCTION vii

1. REVUE DE LA MÉTHODOLOGIE RADIOCHIMIQUE 1
1.1 Le radium-226 1
1.2 Le radium-228 3
1.3 Le plomb-210 3
1.4 Les isotopes du thorium 4
1.5 Le radon 4
1.5.1 Méthodes d'échantillonnage au hasard 5
1.5.2 Échantillonnage intégré sur la durée 5
1.5.3 Contrôle continu 6
1.5.4 Méthode recommandée pour la mesure du radon atmosphérique 7
1.6 L'uranium 7

2. DÉCOMPOSITION D'ÉCHANTILLON POUR L'ANALYSE RADIOCHIMIQUE .. 9
2.1 Principe 9
2.2 Interférences 10
2.3 Appareillage 10
2.4 Réactifs 10
2.5 Modes opératoires 10
2.5.1 Mode opératoire A – Incinération par voie sèche 10
2.5.2 Mode opératoire B 11
2.5.3 Mode opératoire C 11
2.5.4 Mode opératoire D 12
2.5.5 Mode opératoire E 12
2.5.6 Mode opératoire F 13

3. MESURES DES ACTIVITÉS GLOBALES ALPHA ET BÊTA 15
3.1 Principe 15
3.2 Interférences 17
3.3 Appareillage 17
3.4 Réactifs 17
3.5 Mode opératoire 17
3.5.1 Eau 17
3.5.2 Résidus, terres, sédiments, tissus végétaux et cendres 18
3.5.3 Poisson et autres échantillons biologiques 18
3.5.4 Filtre à air 18
3.5.5 Mesure des activités globales alpha et bêta 18
3.6 Calculs 18
3.7 Précision 19

4. SPECTROSCOPIE GAMMA 21
4.1 Mesure avec traceur 21
4.1.1 Principe 21
4.1.2 Interférences 21
4.1.3 Appareillage 21
4.1.4 Réactifs 21
4.1.5 Mode opératoire 22
4.1.6 Calculs 22
4.1.7 Précision 22
4.2 Mesure de l'activité gamma globale 22
4.2.1 Principe 22
4.2.2 Interférences 22
4.2.3 Appareillage 22
4.2.4 Réactifs 22
4.2.5 Mode opératoire 22
4.2.6 Précision 23

5. DOSAGE DU RADIUM-226 25
5.1 Méthode de spectroscopie alpha 25
5.1.1 Principe 25
5.1.2 Interférences 25
5.1.3 Appareillage 25
5.1.4 Réactifs 25
5.1.5 Mode opératoire 26
5.1.6 Calculs 27
5.1.7 Précision 28
5.2 Méthode par l'émanation du radon 28
5.2.1 Principe 28
5.2.2 Interférences 29
5.2.3 Appareillage 29
5.2.4 Réactifs 29
5.2.5 Mode opératoire 29
5.2.6 Calculs 30
5.2.7 Précision 30

6. DOSAGE DU RADIUM-228 31
6.1 Principe 31
6.2 Interférences 31
6.3 Appareillage 31
6.4 Réactifs 31
6.5 Mode opératoire 31
6.6 Calculs 32
6.7 Précision 32

7. DOSAGE DU PLOMB-210 33
7.1 Principe 33
7.2 Interférences 33
7.3 Appareillage 33
7.4 Réactifs 33
7.5 Mode opératoire 33
7.6 Calculs 34
7.7 Précision 35

8. DOSAGE DU THORIUM TOTAL PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE 37
8.1 Principe 37
8.2 Interférences 37
8.3 Appareillage 37
8.4 Réactifs 37

8.5 Mode opératoire 37
8.6 Calculs 38
8.7 Précision 38

9. DOSAGE DES ISOTOPES DU THORIUM PAR SPECTROSCOPIE ALPHA 39
9.1 Principe 39
9.2 Interférences 39
9.3 Appareillage 39
9.4 Réactifs 39
9.5 Mode opératoire 39
9.6 Calculs 41
9.7 Précision 41

10. DOSAGE DU RADON-222 43
10.1 Principe 43
10.2 Interférences 43
10.3 Appareillage 43
10.4 Réactifs 43
10.5 Mode opératoire 43
10.6 Calculs 44
10.7 Précision 45

11. DOSAGE DU RADON-222, DU RADON-220 ET DU RADON-219 47
11.1 Principe 47
11.2 Interférences 47
11.3 Appareillage 47
11.4 Réactif 47
11.5 Mode opératoire 47
11.6 Calculs 48

12. DOSAGE DE L'URANIUM 49
12.1 Méthode fluorométrique 49
12.1.1 Principe 49
12.1.2 Interférences 49
12.1.3 Appareillage 49
12.1.4 Réactifs 49
12.1.5 Préparation 49
12.1.5.1 Eau 49
12.1.5.2 Résidus, terres, sédiments, cendres biologiques et filtres à air ... 49
12.1.5.3 Généralités 49
12.1.6 Calculs 50
12.1.7 Précision 50
12.2 Méthode spectrophotométrique au bromo-PADAP 50
12.2.1 Principe 50
12.2.2 Interférences 50
12.2.3 Appareillage 50
12.2.4 Réactifs 50
12.2.5 Mode opératoire 51
12.2.5.1 Préparation des échantillons 51
12.2.5.2 Mesure directe 51
12.2.5.3 Extraction 51
12.2.6 Calculs 51
12.2.7 Précision 51

RÉFÉRENCES 53

ANNEXE A — Estimation et rapport des incertitudes opérationnelles (précision) dans les dosages radiochimiques 61

TABLEAUX

Nº		
1.	Caractéristiques des détecteurs de radon déterminées à l'aide de l'appareil d'étalonnage du radon	8
2.	Choix du mode opératoire pour la décomposition de l'échantillon	11
A.1.	Valeurs de t de l'étudiant à un seuil de probabilité de 5 p. cent divisé par 1,96	62

FIGURES

Nº		
1.	Quelques caractéristiques importantes des familles radioactives de l'U-238, de l'U-235 et du Th-232	1
2.	Spectre alpha du radium-226 et de ses descendants radioactifs dans le sulfate de baryum	27
3.	Spectre alpha typique des isotopes du radium présents dans les résidus d'usine d'uranium d'Elliot Lake, en Ontario	28
4.	Appareil pour l'émanation du radon pour cellule de scintillation	29
5.	Spectre alpha typique des isotopes du thorium présents dans les résidus d'usine d'uranium d'Elliot Lake, en Ontario	40
6.	Schéma de l'appareil servant à l'échantillonnage du radon par intégration sur la durée	44
7.	Schéma de l'appareil à deux filtres servant à doser les isotopes du radon sur le terrain	47
8.	Spectre alpha du radon, obtenu avec l'appareil à deux filtres	48

1. REVUE DE LA MÉTHODOLOGIE RADIOCHIMIQUE

Ce chapitre contient une revue de la documentation récente relative aux mesures radiochimiques de certains éléments à radioactivité naturelle. On y révise également des méthodes non radiochimiques pour le dosage de l'uranium. Le lecteur trouvera à la figure 1 un résumé des familles radioactives de l'uranium-238, de l'uranium-235 et du thorium-232.

1.1 LE RADIUM-226

Le radium-226 est le radionucléide dont on fait le plus souvent le dosage parce qu'on peut l'utiliser comme mesure de contamination radioactive de l'environnement. On peut le doser par l'une des cinq méthodes suivantes: la mesure globale des particules alpha, l'émanation du radon, la spectroscopie alpha, la spectroscopie gamma et la spectroscopie de coïncidences.

Le comptage global des particules alpha (1 à 3) est la méthode la plus simple et la plus économique. Elle suppose la précipitation du radium sous forme de sulfate d'une solution échantillon à l'aide du sulfate de plomb comme entraîneur. On isole ensuite le sulfate de radium par dissolution du sulfate de radium et de plomb dans une solution alcaline de EDTA ou DTPA et par coprécipitation avec un entraîneur de sulfate de baryum à un pH de 4,8. On fait le comptage du sulfate de radium et de baryum à l'aide d'un compteur alpha global, ce qui donne le radium total. Pour obtenir le radium-226, il faut faire la correction, par analyse de désintégration différentielle, des erreurs introduites par la présence du radium-223 et du radium-224.

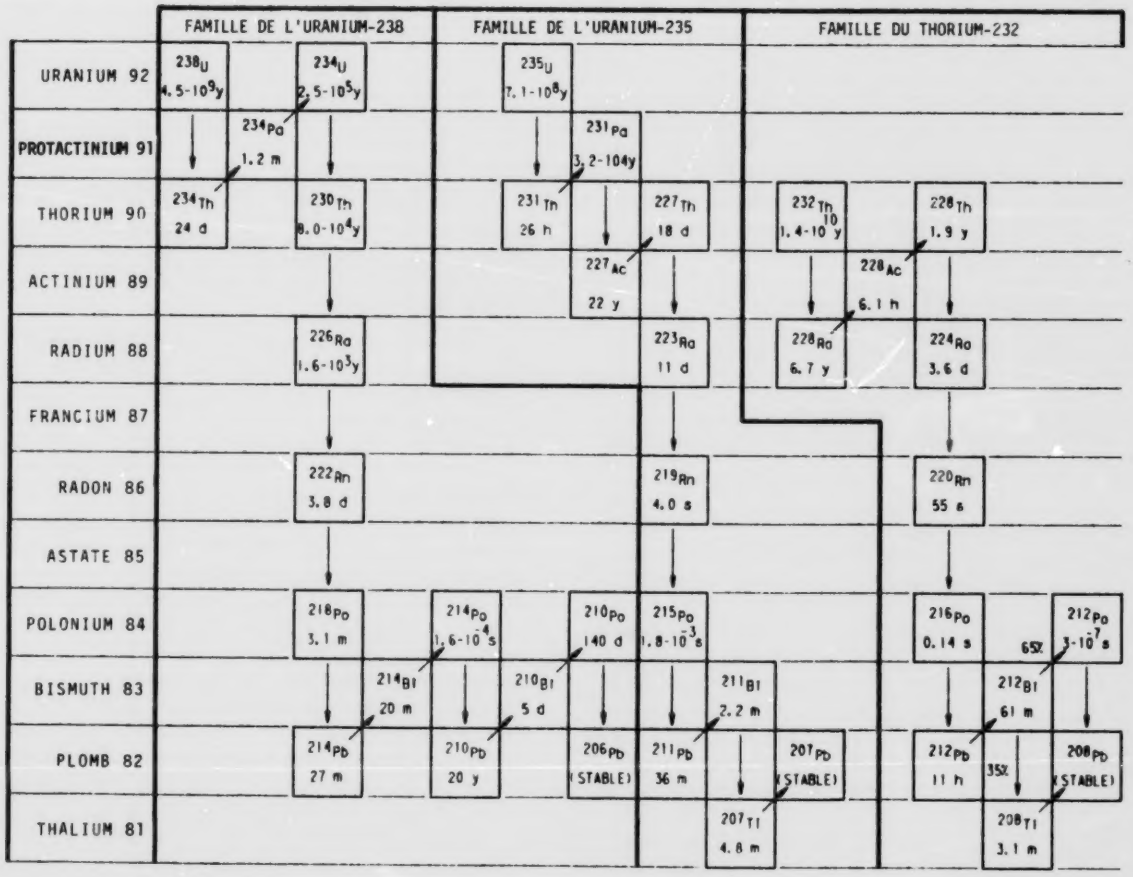


Fig. 1. – Quelques caractéristiques importantes des familles radioactives de l'U-238, de l'U-235 et du Th-232

L'émanation du radon (3-14) est une méthode indirecte fondée sur la relation entre l'activité du descendant radioactif, le radon-222, mesurée par rapport à celle du parent présent, le radium-226. On extrait le radium de la solution échantillon et on le purifie comme on le fait pour le comptage alpha global. On dissout une fois de plus le sulfate de radium et de baryum dans une solution alcaline de EDTA et on le met dans un barboteur, duquel le radon gazeux est dépouillé après une période de croissance appropriée. On fait ensuite passer le gaz dans une cellule de scintillation (de Lucas) au ZnS et on en fait le comptage par scintillateur. Avec cette méthode, il peut s'écouler une période de temps considérable entre le scellage du barboteur et le dépouillage du radon gazeux de la solution. Par exemple, si l'on désire obtenir un équilibre de 50 p. cent entre le radium-226 et le radon-222, une période d'attente d'une demi-vie est nécessaire, c'est-à-dire environ quatre jours. En pratique, toutefois, les périodes de croissance peuvent varier considérablement selon l'utilisation finale qu'on fait du résultat analytique et selon la quantité de radium-226 présent dans l'échantillon.

La technique par émanation comporte de nombreuses modifications de la mesure du radon-222 et de la pré-concentration du radium-226. Les modifications apportées à la mesure incluent l'utilisation d'une cellule de scintillation simplifiée (15), d'une chambre d'ionisation (16) ou de scintillateurs liquides (17). Parmi les modifications apportées à la pré-concentration du radium, on trouve la coprécipitation avec le carbonate de calcium en présence de charbon activé (18) ou avec le phosphomolybdate de calcium en présence de polyéthylène glycol (19,20), ou l'adsorption sur un échangeur cationique (10) ou sur une fibre imprégnée de dioxyde de manganèse (21 à 24). On peut même omettre l'étape de pré-concentration en conservant l'échantillon dans un flacon de verre de 20 L et en faisant directement le dépouillement du radon (25 à 27). Certains chercheurs font la concentration du radon émanant de grands volumes d'eau dans un piège d'azote liquide et, plus tard, le relâche en chauffant le piège (11,14,16).

La spectroscopie gamma de haute résolution requiert l'utilisation de détecteurs au Ge(Li) ou au Ge de type n de haute pureté (21,28,29). Cette technique est fondée sur le dosage simultané de radionucléides par la mesure des photons gamma émis à des énergies de 40 à 2 000 keV. Dans certains cas, cette méthode peut se révéler compliquée et longue à cause de la présence d'un grand nombre de pics photoélectriques gamma, mais il est possible de faire une simplification si le(s) radionucléide(s) recherché(s) est (sont) physiquement séparé(s) des autres. Par exemple, Michel et al. (21) ont réussi à déterminer les activités du radium-226 et du radium-228 en séparant le radium de l'échantillon avec un entraîneur de baryum. Pour faire le dosage du radium-226, ils ont utilisé les pics photoélectriques de ses descendants radioactifs, le plomb-214 (à 295 keV et 352 keV) et le bismuth-214 (à 609 keV et 1 120 keV). Si l'uranium-235 est absent de l'échantillon, le pic du radium-226 à 185 keV peut être utilisé. Ils ont procédé de la même façon pour le radium-228 avec son descendant radioactif, l'actinium-228 à 338 keV, 911 keV et 965 keV. D'autres chercheurs ont suggéré l'utilisation de la spectroscopie gamma pour faire le dosage de l'uranium (30), du thorium (30) et du plomb-210 (31).

La spectroscopie de coïncidences s'est récemment révélée une méthode appropriée pour le dosage du radium-224, du radium-226 et du radium-228 (32,33). Le spectromètre de coïncidences est constitué d'un détecteur gamma au NaI(Tl) et d'un détecteur alpha-bêta qui sont tous deux reliés à un analyseur de coïncidence et à des dispositifs électroniques connexes. La technique est fondée sur les mesures distinctes des transitions alpha-gamma en coïncidence du radium-226 et du radium-224, et des transitions bêta-gamma en coïncidence de l'actinium-228, le descendant radioactif du radium-228 (34). La séparation chimique et la purification du radium pour produire une source sont nécessaires. On fait la mesure directe du radium-224 et du radium-226, et la mesure indirecte du radium-228 via son descendant radioactif l'actinium-228. Cette façon de procéder élimine la nécessité de séparer l'actinium-228 du radium-228, ce qui limiterait la sensibilité de détection étant donné la courte demi-vie de l'actinium-228 (6,13 h).

La spectroscopie alpha suppose la mesure directe de l'émanation alpha du radium-226. La haute résolution et le faible mouvement propre des détecteurs à barrière de surface assurent une spécificité et une sensibilité élevée. La préparation de la source exige généralement la coprécipitation du sulfate de radium avec du sulfate de baryum (35 à 39). La résolution spectrale obtenue dépend de la quantité d'entraîneur de baryum utilisée, de la grosseur des cristaux de sulfate de baryum et de la présence d'autres impuretés insolubles. Cependant, lorsqu'on réduit la quantité d'entraîneur de baryum pour améliorer la résolution, le rendement chimique diminue. Lim et Davé (38) ont rapporté des résolutions alpha de 229 keV à 496 keV (LMH) pour des quantités d'entraîneur de baryum de 100 µg à 1 mg et ont obtenu des rendements chimiques de 65 à 85 p. cent. Dean et Chiu (40) ont rapporté des résolutions alpha de 120 keV, 156 keV et 221 keV pour des quantités d'entraîneur de baryum de 68 µg, 138 µg et 276 µg, respectivement. Sill (41) a montré récemment dans un rapport qu'avec une dissolution complète de l'échantillon, une modification apportée à la technique de pré-

cipitation du sulfate de baryum, et l'élimination des impuretés insolubles de toute solution de réactifs, on peut obtenir une haute résolution alpha (60 keV) et un rendement chimique élevé. La microscopie électronique a montré que les cristaux de sulfate de baryum, obtenus par la précipitation normale à partir d'une solution chaude de DTPA, sont angulaires et relativement gros, d'au moins 1 μ sur l'une des arêtes (41). Ils ont tendance à former de gros agrégats sur la membrane filtrante de sorte que la fraction de l'aire totale disponible du filtre en réalité recouverte est petite. Par conséquent, l'épaisseur réelle du dépôt est beaucoup plus importante que pour une distribution uniforme de cristaux plus petits. Par ailleurs, les cristaux de sulfate de baryum obtenus par la précipitation à partir de la solution de DTPA à la température ambiante, avec une suspension d'ensemencement au sulfate de baryum, sont presque amorphes (<1 μ) et recouvrent toute la surface du filtre. On a trouvé que la résolution alpha était de 68 keV pour une quantité d'entraîneur de baryum de 100 μg, ce qui se compare avantageusement aux 50 keV obtenus par électrodéposition sur un disque poli en acier inoxydable (35). Même avec 500 μg d'entraîneur de baryum, la résolution alpha obtenue est de 155 keV, ce qui est acceptable.

1.2 LE RADIUM-228

Étant donné les difficultés rencontrées lors de la mesure des émissions bêta de faible énergie du radium-228 (0,055 MeV), toutes les techniques connues jusqu'à maintenant sont fondées sur la mesure indirecte de ses descendants radioactifs, l'actinium-228 (d'une demi-vie de 6,1 h), le thorium-228 (d'une demi-vie de 1,9 a) ou le plomb-212 (d'une demi-vie de 10,6 h). La mise en pratique de la spectroscopie gamma et de la spectroscopie de coïncidences bêta-gamma pour la mesure de l'actinium-228 a déjà été discutée dans les chapitres précédents. La technique la plus couramment utilisée est le comptage bêta de l'actinium-228 (1 à 3, 4 à 6, 8, 22, 23, 42 à 55) où l'homogénéisation isotopique entre le radium-228 et l'actinium-228 se fait en moins de deux jours. Quelques techniques proposent l'utilisation de la spectroscopie alpha pour la mesure du thorium-228 descendant radioactif de longue période (5,56) ou le comptage bêta du plomb-212 descendant radioactif de courte période (57,58). Avec l'une et l'autre de ces deux techniques, on doit compter une période de 6 à 12 mois pour la croissance des descendants radioactifs, ce qui est inacceptable pour une manipulation de routine.

On doit séparer le radium-228 des autres radionucléides avant de laisser croître son descendant, l'actinium-228. Après la période de croissance, on enlève l'actinium-228 et on en fait immédiatement le comptage bêta à cause de sa courte demi-vie de 6,1 h. En général, le radium-228 et tous les autres isotopes du radium sont séparés, puis purifiés par coprécipitation avec le sulfate de baryum, comme il a été indiqué précédemment. On peut séparer l'actinium-228 de son parent par extraction par solvant ou par échange ionique et ensuite, on peut soit l'électroplaquer sur un disque poli de métal, soit l'évaporer sur une plaquette en acier inoxydable, ou encore le faire coprécipiter avec un entraîneur pour le comptage bêta. Chiu et Dean (59) utilisent un procédé plus rapide et plus efficace. Ils séparent le radium et le purifient à l'état de sulfate de radium et de baryum. Après la croissance de l'actinium-228, ils dissolvent le sulfate dans une solution alcaline de EDTA ou DTPA et font précipiter l'actinium-228 comme hydroxyde avec un entraîneur d'hydroxyde céreux (60) et le recueillent sur une membrane filtrante pour en faire le comptage bêta immédiat. Le procédé complet dure moins de 30 min, ce qui permet de compléter la préparation d'un échantillon dès que le comptage bêta d'un autre est terminé et, par conséquent, réduit le risque de diminution de la sensibilité pendant que la source d'actinium-228 attend d'être comptée.

1.3 LE PLOMB-210

On fait normalement la mesure indirecte de la radioactivité du plomb-210 par le comptage alpha de son descendant, le polonium-210 (5,3 MeV, demi-vie de 138 d*), ou par le comptage bêta de son descendant, le bismuth-210 (1,17 MeV, demi-vie de 5 d), à cause de l'émission bêta de faible énergie du plomb-210 (0,018 MeV). Le choix de la méthode appropriée dépend de l'état de l'équilibre entre le plomb-210, le polonium-210 et le bismuth-210.

Si on sait qu'il existe un équilibre radioactif, on préférera utiliser la spectroscopie alpha pour mesurer le polonium-210. On peut extraire le polonium-210 en solution aqueuse par déposition spontanée à l'état d'élément libre sur un disque de métal moins noble, tel que le cuivre (61,62), le nickel (63 à 68) ou l'argent (63,67,69 à 71). Le nickel et l'argent sont plus efficaces que le cuivre pour l'extraction du polonium-210, bien que le nickel entraîne aussi le bismuth-210 et un peu de plomb-210 (jusqu'à 20 %). Toutefois, le polonium-210 étant un émetteur alpha et le bismuth-210 et le plomb-210 étant des émetteurs bêta, cette méthode est donc spécifique au dosage indirect du plomb-210. Cette méthode offre une grande sensibilité à cause de la haute résolution de la source alpha obtenue. Les opérations chimiques sont relativement courtes et le placage peut se faire en deux heures à une température de 60°C à 65°C. On recommande le polonium-208, un autre émetteur alpha, comme traceur.

---

*d = diem

Si on ne connaît pas le degré de l'équilibre radioactif, on peut utiliser l'une des trois techniques suivantes. La première technique consiste à mesurer le polonium-210 dans un échantillon après une période de trois à six mois suivant l'extraction du polonium-210 initial par déposition spontanée sur un disque de nickel (63). La deuxième technique consiste à mesurer le bismuth-210 accru par désintégration cinq jours ou plus après avoir séparé le plomb-210 de l'échantillon (3, 72 à 75). La troisième technique consiste à laisser vieillir l'échantillon pendant 30 jours, période de temps pendant laquelle un équilibre complet entre le plomb-210 et le bismuth-210 est assuré à plus de 98 p. cent. On sépare le bismuth-210 du plomb-210 et on en fait le dosage par la mesure de son activité bêta.

Il existe plusieurs techniques de séparation du plomb-210 dont l'électroplacage (76,77), l'extraction par solvant (74, 78 à 81), l'échange ionique (82 à 85), la chromatographie (86 à 88) et l'électrochromatographie (89,90). Toutes ces techniques sont longues et exigeantes en main-d'oeuvre. La plus simple de ces techniques comporte une seule extraction du bismuth-210 avec une solution 0,1 % de DDTC dans le chloroforme (91) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique 2 N. Ensuite, on fait précipiter le bismuth-210 à l'état d'oxychlorure de bismuth et on le recueille sur une membrane filtrante pour le comptage bêta. Une modification apportée à l'appareillage permet l'extraction en lots de six ou douze dans des conditions identiques, et élimine l'utilisation d'ampoules à décantation (59). On utilise un traceur isotopique émetteur gamma, le bismuth-207, pour faire la mesure de la récupération chimique.

Un récent compte rendu de Schery (31) indique que la mesure directe d'un photon de 47 keV émis par le plomb-210 n'a pas eu de succès dans le passé à cause de l'auto-absorption dans l'échantillon et à cause de la faible sensibilité des détecteurs standard au Ge(Li) à ce photon de faible énergie. Cependant, on dispose aujourd'hui de nouveaux détecteurs au germanium de type n de haute pureté (92) qui sont caractérisés par une sensibilité accrue aux photons de faible énergie et une augmentation de la surface active. Par conséquent, il est maintenant possible de faire le dosage direct du plomb-210 dans des échantillons environnementaux de dimensions modérées en mesurant le photon de 47 keV.

1.4 LES ISOTOPES DU THORIUM

Les isotopes de longues périodes du thorium qui proviennent des séries de l'uranium et du thorium, le thorium-230 (d'une demi-vie de 8×10^4 a) provenant de la série de l'uranium-238, le thorium-232 (d'une demi-vie de $1,4 \times 10^{10}$ a), et son descendant radioactif, le thorium-228 (d'une demi-vie de 1,91 a) émettent des particules alpha à des énergies de 4,6 MeV, 4,0 MeV et 5,3 MeV, respectivement. On peut en faire simultanément le dosage après séparation de tous les autres radionucléides et déposition à l'état de source très uniforme et très mince pour obtenir la meilleure résolution spectrométrique alpha possible.

La purification du thorium par extraction par solvant s'est révélée très efficace avec l'utilisation de l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (6,73), de l'Aliquat-336 (93,94), du thénoyl trifluoroacétone (3,95), de la trilaurylamine (96), de l'Alamine-336; le Primene JM-T (97) combiné avec l'échange ionique a aussi été utilisé (98). L'électrodéposition sur un disque poli en acier inoxydable s'est révélée la meilleure méthode de préparation d'une source mince et uniforme pour obtenir la meilleure résolution en spectroscopie alpha. Toutefois, cette technique demande beaucoup de temps et requiert l'utilisation d'un appareil d'électrodéposition perfectionné, et Sill et Williams (60) ont mis au point une autre méthode. Ils font précipiter les isotopes purifiés du thorium à l'état d'hydroxydes avec 50 µg d'entraîneur de cérium à partir d'une solution fortement alcaline de EDTA ou DTPA et le recueillent sur une membrane filtrante de 0,1 µ pour la spectroscopie alpha de haute résolution. La résolution alpha est d'environ 65 keV LMH et se compare facilement à celle de 50 keV LMH pour l'électrodéposition (35). Pour la récupération chimique, on utilise, de façon générale, un traceur de thorium-234 (99).

Il y a une autre méthode dans laquelle on utilise une combinaison de la spectroscopie gamma de haute résolution et de la spectroscopie alpha (98). On mesure le thorium-228 dans l'échantillon initial par spectroscopie gamma et on détermine le rapport des teneurs isotopiques du thorium-228, du thorium-230 et du thorium-232 par spectroscopie alpha sur la source de thorium après extraction. On calcule les activités du thorium-230 et du thorium-232 à partir de l'activité du thorium-228 et du rapport des teneurs isotopiques obtenues. Dean et Chiu (40) suggèrent une approche semblable qui consiste à mesurer indirectement le thorium-228 par le biais de son descendant radioactif, le radium-224, par spectroscopie alpha. Une fois que l'équilibre entre le thorium-228 et le radium-224 (20 d) est assuré, on fait coprécipiter le radium-224 avec le sulfate de baryum pour la spectroscopie alpha. L'utilisation du baryum-133, un émetteur gamma et un traceur de radium qui a fait ses preuves, constitue le principal avantage de cette approche.

1.5 LE RADON

Les isotopes du radon apparaissent dans les trois familles radioactives naturelles (Fig. 1). Le radon-222 (d'une demi-vie de 3,82 d) apparaît dans la famille de l'uranium-238, le radon-219 (d'une

demi-vie de 4,0 s) dans la famille de l'uranium-235 et le radon-220 (d'une demi-vie de 55,3 s) dans la famille du thorium-232. Le radon est un gaz et la distance que peut parcourir chaque isotope à partir de son origine dépend de sa demi-vie. Le radon-222, d'une demi-vie de 3,82 d, peut être transporté à plusieurs kilomètres de sa source. La concentration moyenne du radon-222 dans l'air est de 0,002 Bq/L et on considère que l'exposition par inhalation aux produits de désintégration de courte période du radon-222 constitue la principale irradiation naturelle du système respiratoire humain (100). Dans certaines régions du Brésil et de l'Inde, il y a une concentration élevée de radon-220 dans l'atmosphère environnant (101 à 103) due à la présence de dépôts de surface de sable de monazite. Suite à ces faits, on a mis au point un grand nombre de techniques d'échantillonnage et de mesure pour les isotopes du radon et de leurs descendants. Parmi ces techniques, on retrouve le comptage des désintégrations alpha dans des chambres de Lucas, la spectroscopie gamma (après concentration sur le charbon), le comptage dans des chambres d'ionisation de type à impulsion, la détection Track Etch et la luminescence thermique. On peut classer les méthodes utilisées pour l'échantillonnage des gaz et des aérosols, avant la mesure, en trois groupes: (1) l'échantillonnage au hasard, (2) l'échantillonnage intégré sur la durée et (3) le contrôle continu. Le choix de la technique la plus appropriée dépend en grande partie de l'application des données mesurées.

1.5.1 Méthodes d'échantillonnage au hasard

Les techniques d'échantillons pris au hasard supposent l'utilisation de détecteurs de particules alpha au sulfure de zinc (ZnS) activé à l'argent et luminescent, mis au point par Lucas (11), et qui sont encore parmi les détecteurs les plus sensibles. Les particules alpha émises par les isotopes du radon et leurs descendants frappent la matière scintillante au ZnS, créant des impulsions d'énergie sous la forme de quanta de lumière qu'on peut détecter et amplifier avec un tube photomultiplicateur. Chaque particule alpha qui frappe le composé phosphorescent est comptée et le nombre de coups est cumulé pendant une période de temps appropriée. Cette technique ne permet pas de faire la différence entre une particule alpha émise par le radon-222 et ses descendants, et une autre émise, par exemple, par le radon-220. Des détecteurs de Lucas, de plus haute sensibilité, de plus faible mouvement propre et de meilleure reproductibilité que les modèles classiques mentionnés plus haut, ont été mis au point et décrits (104 à 106). Ces cellules de Lucas à gradient électrique et de grand volume, qui ont des sensibilités de l'ordre de 0,0004 Bq/L, ont été mis au point (107).

L'échantillonnage au hasard d'un gaz peut se faire à l'aide d'une pompe manuelle de type à poire qui fait passer le gaz dans la chambre de ZnS. Une façon typique de faire l'analyse consiste à faire le comptage pendant trois intervalles consécutifs d'une minute chacun de façon à permettre la croissance des descendants du radon-222 et la désintégration du radon-220 qui peut être présent. On utilise ensuite une formule, recourant aux mesures obtenues pour chaque intervalle d'une minute, pour déterminer la teneur en radon de chaque échantillon de gaz (108). On dispose aujourd'hui d'un appareil automatique commandé par microprocesseur (109). Cet appareil mesure et soustrait le mouvement propre et obtient un échantillon de gaz par le biais d'une pompe interne à minuterie. Après une période d'analyse de 5 ou 15 min, l'appareil fait le calcul des activités des isotopes du radon dans l'échantillon pris au hasard et collectionne automatiquement un nouvel échantillon.

1.5.2 Échantillonnage intégré sur la durée

Les conditions météorologiques telles que la pression barométrique, la vitesse du vent, la température et la teneur en eau des solides influencent l'émanation du radon provenant de la surface de la terre ou des résidus de mines d'uranium. Étant donné que les nombreuses fluctuations atmosphériques peuvent modifier la concentration instantanée du radon, la méthode d'échantillonnage et de mesure préférée consiste à intégrer sur des périodes de plusieurs jours ou de plusieurs semaines. On peut obtenir une meilleure précision qu'avec la méthode d'échantillons pris au hasard, en faisant une moyenne des fluctuations à court terme dans les mesures du radon.

Le dispositif d'origine utilisé pour les mesures intégrées du radon-222 est une capsule Track Etch pourvue d'un ruban de plastique sensible aux particules alpha, situé dans l'extrémité fermée (110 à 112). Cette technique est fondée sur le principe voulant que les particules alpha produisent des traces latentes sur une pellicule à base de cellulose qu'on peut observer à l'aide d'un microscope après développement avec une solution caustique (113). On peut réduire les interférences du radon-220 en couvrant l'extrémité ouverte de la capsule Track Etch d'une membrane perméable qui retarde la migration des isotopes du radon dans la capsule, ce qui laisse assez de temps au radon-220 de courte période (d'une demi-vie de 5,5 s) pour se désintégrer à des niveaux négligeables. La condensation de la vapeur d'eau sur le ruban détecteur peut réduire le signal du radon mais on peut éliminer cet effet en plaçant un dessicateur à l'intérieur de la capsule fermée par une membrane. On prétend que la sensibilité de cette technique est de 0,14 Bq/L (114). On ne peut se procurer les capsules Track Etch qu'auprès de Terredex Corporation en Californie.

Maki et Tanaka (115) ont décrit une modification de la méthode par traces alpha qu'ils jugent six fois plus efficace que la méthode classique. Cette méthode modifiée comporte la collecte des descendants du radon sur une ampoule électrique. On peut maintenant se procurer, dans le commerce, d'autres dispositifs incorporant l'utilisation d'une pellicule à base de cellulose.

Le charbon activé est un matériau utilisé communément (114) pour l'adsorption et la rétention du radon selon une méthode d'intégration sur la durée. Cette dernière est différente de la méthode Track Etch en ce sens que le radon est piégé pendant un certain intervalle de temps et l'échantillon au temps moyen est analysé à la fin de la période de collecte. Il y a plusieurs façons de mesurer le radon: indirectement, en comptant le bismuth-214, un descendant émetteur gamma du radon-222, avec un cristal de NaI; en désorbant le radon du charbon par chauffage suivi de la mesure avec un détecteur au ZnS phosphorescent; en enlevant le radon du charbon par extraction par solvant (116) et en faisant ensuite le dosage à l'aide d'un compteur à scintillateur liquide (117).

Shearer et Sill (118) et Sill (119) ont décrit une méthode de collecte d'échantillons atmosphériques intégrés sur la durée pour le radon, dans laquelle une petite pompe d'aérateur pour aquarium fait passer l'air à travers un robinet à aiguille de précision dans un sac en mylar laminé de 40 L à un débit de 10 mL/min pour donner un volume de 30 L dans chaque période d'échantillonnage de 48 h. On fait passer un volume connu de cet échantillon atmosphérique à travers un filtre de charbon activé à basse température pour adsorber le radon. Ensuite, on chauffe le charbon pour en extraire le radon qu'on fait passer dans une cellule de scintillation sensible aux particules alpha. On peut utiliser d'autres techniques de mesure étudiées ci-dessus, telles que l'extraction par solvant ou le comptage gamma, selon la concentration de radon emmagasiné.

La thermoluminescence est une propriété que possèdent certaines substances d'emmagasiner l'énergie qu'elles libèrent sous forme de lumière lorsqu'elles sont chauffées. Le fonctionnement des dosimètres de contrôle de radiation, qu'on appelle les détecteurs thermoluminescents (DTL), repose généralement sur ce principe. Ils sont sensibles aux radiations alpha, bêta et gamma.

Des appareils de contrôle du radon intégré sur la durée, basés sur l'utilisation des DTL, ont également été mis au point. L'un de ces types d'appareil aspire l'air à travers un tube à deux filtres (de pores de 0,45 μ) à un débit connu. En plaçant le DTL après le second filtre, on peut faire le dosage du radon gazeux, alors qu'en le plaçant entre le premier et second filtre, on fait le dosage des descendants du radon, de type aérosol en suspension dans l'air, qui ne sont pas capables de traverser l'un ou l'autre de ces deux filtres. La limite de détection trouvée est de 0,002 Bq/L pour une période d'intégration d'une semaine. Un deuxième type d'appareil avec DTL utilisant l'intégration sur la durée requiert la pénétration du radon à travers une barrière poreuse. La limite de détection de ce système est de 0,01 Bq/L (103) pour une période d'intégration d'une semaine. La méthode thermoluminescente est une technique d'un potentiel puissant et peut devenir un sérieux concurrent de la technique Track Etch.

Un autre type d'appareil utilisant l'intégration sur la durée, qu'on appelle dispositif de contrôle passif, est utilisé surtout à l'intérieur. Cet appareil est basé sur la conception de George et Breslin (120) et est fabriqué par EDA Electronics Inc. de Toronto. La limite de détection la plus faible (à la limite de confiance de 95 %) est d'environ 2 Bq/(L·h) ou de 0,01 Bq/L pour une période d'échantillonnage d'une semaine (121). On a découvert que le dispositif de contrôle passif donne des résultats comparables à ceux obtenus avec la méthode Track Etch, mais sa plus grande sensibilité permet des périodes de contrôle plus courtes.

1.5.3 Contrôle continu

Beaucoup d'appareils de contrôle continu ont été mis au point (122 à 125). Une des modifications apportées au principe de l'introduction d'un échantillon discret dans un détecteur au ZnS est la technique d'échantillonnage continu utilisée avec l'appareil de modèle R6M-1 de Eberline Instruments. L'échantillon atmosphérique est tiré continuellement à travers la cellule et le débitmètre au moyen d'une pompe. Les particules alpha provenant de la désintégration du radon-222 et celles de ses descendants sont enregistrées puis reliées à la teneur en radon-222 par étalonnage avec un gaz témoin. Cette technique est sujette aux erreurs que peuvent introduire la fixation des descendants non gazeux du radon sur la surface de la cellule. Si on n'alloue pas une période de temps entre les mesures pour la désintégration de ces descendants, on ne peut obtenir de données strictement représentatives de la concentration du radon présent dans le gaz échantillonné (103,104).

Schery et al. (126) ont décrit une méthode de contrôle continu avec appareils à deux filtres, particulière pour le radon-222. L'air entre à travers le premier filtre qui retient toute activité sauf celle du radon. Pendant que l'air se déplace entre les deux filtres, le radon se désintègre et les produits de filiation se déposent sur le second filtre, sur lequel ils sont comptés par un détecteur. On peut calculer la concentration du radon dans l'air initial à partir de la concentration des descendants.

La sensibilité trouvée pour le radon-222 est de 0,0004 Bq/L. Les essais sur le terrain indiquent une grande fiabilité et un fonctionnement sans entretien pendant des périodes de plus d'une semaine. Nazaroff (127) et Perdue et al. (128) ont décrit des méthodes de contrôle continu pour la mesure des descendants du radon, basées sur la spectroscopie alpha. On s'intéresse surtout à l'applicabilité d'élucider les activités du radon-219 et du radon-220 à partir de l'information reçue. Ces méthodes sont des modifications de la technique à deux filtres décrite par Schery et al. (126).

Czarnecki et al. (109) ont comparé la limite de détection et la sensibilité des analyseurs instantanés au ZnS phosphorescents de EDA Ltd. Canada (modèle EDA RD-200) et de Bendix Corp. (modèle TSA RE-350) avec ceux de Track Etch. Les résultats sont présentés au tableau 1.

1.5.4 Méthode recommandée pour la mesure du radon atmosphérique

Comme il a été décrit plus haut, il existe plusieurs techniques de contrôle des niveaux atmosphériques du radon. On a le choix entre la méthode des échantillons pris au hasard, l'échantillonnage intégré sur la durée et le contrôle continu. Ces méthodes incluent une variété de techniques expérimentales avec une vaste gamme de sensibilités et de propriétés.

Pour les besoins de ce manuel, on a choisi la méthode d'intégration sur la durée comme étant la méthode la plus appropriée. On aurait pu choisir une technique de contrôle continu mais les retards de temps inhérents n'offrent souvent pas d'avantages importants comparativement aux méthodes intégrées sur la durée. Étant donné que les concentrations du radon sont reconnues pour fluctuer rapidement, on considère que la méthode des échantillons pris au hasard n'est pas une approche optimale.

On a choisi la méthode d'échantillonnage intégrée sur la durée de Sill (119) à cause de sa simplicité et de l'équipement peu coûteux qu'elle requiert. On emmagasine les échantillons continuellement pendant une période de plusieurs jours. Pendant cette période, le radon se désintègre. On peut déterminer de façon approximative la fraction de radon qui reste à la fin de la période d'échantillonnage, en utilisant la moitié de cette période dans le calcul du coefficient de désintégration, $e^{-\lambda t}$. L'erreur introduite par cette simplification est de moins de 2,5 % pour des périodes d'échantillonnage allant jusqu'à 100 h.

1.6 L'URANIUM

La chimie analytique de l'uranium a été étudiée intensivement dans le cadre du Manhattan Project (129). Depuis, un certain nombre de techniques de mesure ont été mises au point parmi lesquelles on retrouve: les analyses fluorométrique, gravimétrique, volumétrique, spectrophotométrique, coulométrique, polarographique, le comptage alpha, l'analyse spectrométrique gamma, l'analyse par activation de neutrons, l'analyse de trajectoires de fission et la fluorescence X. Plusieurs manuels et articles de revues ont été publiés sur ces sujets (129 à 134).

On utilise considérablement les méthodes spectrophotométrique et fluorométrique pour faire la mesure de l'uranium. Les réactifs les plus utilisés avec la méthode spectrophotométrique sont l'arsenozo-III (135 à 143), le (pyridylazo-2)-4 résorcinol (144 à 147) et le (bromo-5 pyridylazo-2)-2 diéthylamino-5 phénol (148 à 150). Lyle et Tamizi (149) ont mis au point une méthode spectrophotométrique automatisée utilisant le (bromo-5 pyridylazo-2)-2 diéthylamino-5 phénol avec lequel on peut doser jusqu'à 60 échantillons par heure. La limite de détection est de 0,2 mg/L. La méthode fluorométrique avec excitation par rayons ultraviolets (151 à 160) est une méthode à la fois fiable et sensible pour le dosage de l'uranium. L'application de la méthode fluorométrique par induction au laser (161 à 169) peut étendre la limite de détection à 5 pg d'uranium (167,168). Cette méthode élimine pratiquement toute interférence de matériaux d'extinction. Elle élimine également la nécessité d'une extraction organique et des processus subséquents de fusion, étant donné que le dosage se fait en solution aqueuse.

Le dosage de l'uranium par la technique d'activation par neutrons-comptage de neutrons retardés (170 à 177) est très précis et reproductible. La limite de détection dans les solides est de 0,1 µg d'uranium. Brits et Smith (173) ont fait la pré-concentration de l'uranium dans l'eau naturelle par adsorption du complexe de thiocyanate d'uranyle sur une résine échangeuse d'anions et par le dosage de l'uranium directement sur la résine par le comptage de neutrons retardés. La limite de détection est de 0,01 µg/L. Holzbecker et Ryan (174) ont dosé l'uranium dans l'eau jusqu'à 30 ng/L par activation par neutrons thermiques et épithermiques. Ils ont fait une pré-concentration sur du charbon activé pour des échantillons contenant moins de 4 µg/L. Kuleff et Kostadinov (175) et Hirose et Ishii (176) ont suggéré l'utilisation, pour le dosage de l'uranium, de l'activation par neutrons épithermiques combinée avec la spectroscopie gamma de haute résolution.

De récents progrès dans la conception des spectrophotomètres à fluorescence X rendent possible le dosage direct et rapide de l'uranium de faible concentration dans les solides. Lorsqu'on combine cette technique avec les techniques de pré-concentration, on peut aussi faire le dosage de quantités de l'ordre des nanogrammes d'uranium présent dans

l'eau. Les deux techniques de fluorescence X à dispersion de longueurs d'onde (178,179) et à dispersion d'énergie (180,181) ont été utilisées.

L'application de la spectroscopie d'absorption atomique pour le dosage de l'uranium n'est pas pratique (182,183) à cause de la faible sensibilité due à la stabilité thermique élevée de son oxyde (184). Toutefois, Alder et Das (185,186) ont présenté une méthode indirecte qui semble prometteuse. Elle comporte la réduction quantitative du Cu(II) en Cu(I) par l'U(IV). Les ions du Cu(I) forment un complexe avec la néocupréine extraite dans le chloroforme et extraite de nouveau dans une solution d'acide chlorhydrique, et mesurée par spectroscopie d'absorption atomique à flamme ou au four de graphite. La sensibilité est de 5 µg d'uranium avec une limite maximale de 500 µg sans dilution. Scott et al. (187) et Homi et Manabe (188) ont présenté le dosage de l'uranium en solution par PCI-spectroscopie d'émission atomique. La température élevée, >6 000°K, du plasma d'argon couplé inductivement suffit à dissocier les espèces d'oxyde d'uranium pour la mesure. La limite de détection est de 0,3 mg/L.

Tableau 1. Caractéristiques des détecteurs de radon déterminées à l'aide de l'appareil d'étalonnage du radon*

Détecteur	Limite de détection (Bq/L)	Sensibilité (Bq/L comptage intégral)	Coefficient de variation + %
EDA RD-200	0,44	0,078	11
TSA RE-350	0,48	0,082	13
Track Etch	0,06	0,01	16

Ces mesures ont été établies en exposant les appareils à un environnement de radon contrôlé connu.

*Tiré de la référence 109.

2. DÉCOMPOSITION D'ÉCHANTILLON POUR L'ANALYSE RADIOCHIMIQUE

2.1 PRINCIPE

L'une des étapes les plus importantes dans n'importe quelle technique d'analyse radiochimique est la décomposition complète de la matrice de l'échantillon. Aussi, l'élément recherché doit-il être converti de façon certaine sous la forme ionique appropriée avant que ne s'effectuent les réactions chimiques, caractéristiques de cet élément. La précision de l'analyse radiochimique dépend du choix de la méthode utilisée pour la décomposition de l'échantillon. Voici quelques méthodes souvent employées:

- incinération par voie sèche
- incinération par voie humide
- digestion par acides
- fusion.

La méthode *d'incinération par voie sèche* est très utilisée pour la décomposition de substances organiques et la réduction de la grosseur de l'échantillon. L'effet de concentration permet d'abaisser les limites de détection. Cependant, cette méthode comporte des désavantages dont le plus important est la perte de plomb qui peut se produire soit par volatilisation, ou par placage sur les contenants métalliques au cours du processus d'incinération à haute température, et qui est due au fait que la plupart des composés de plomb sont hautement volatils et faciles à réduire (189). De plus, beaucoup d'éléments trivalents et de valence plus élevée forment des oxydes et des carbures réfractaires au cours du chauffage dans des conditions d'incinération par voie sèche. Les cendres requièrent ensuite un traitement vigoureux visant à assurer la conversion complète de ces éléments aux états ioniques appropriés (190). Un autre désavantage de cette méthode réside dans le risque de contamination mutuelle que peut entrainer l'utilisation fréquente des contenants. Finalement, la corrosion des contenants métalliques et l'attaque chimique des contenants de silice ou de porcelaine peuvent introduire des impuretés étrangères supplémentaires dans l'échantillon (191).

On utilise souvent la méthode *d'incinération par voie humide* avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique pour la décomposition d'échantillons biologiques. L'utilisation d'acide perchlorique concentré (72 %) pour la décomposition est déconseillée parce que c'est un agent oxydant très puissant. Cependant, cet acide perd son pouvoir oxydant une fois refroidi et dilué. Par conséquent, on peut modérer le pouvoir oxydant de l'acide perchlorique en réglant sa concentration et sa température de réaction. Par exemple, la méthode d'incinération par voie humide où l'on utilise un mélange de quantités égales d'acide perchlorique concentré (72 %) et d'acide nitrique concentré (60 %) à 15-20°C n'est pas plus vigoureuse que celle où l'on n'utilise que de l'acide nitrique concentré. Ce dernier a pour effet d'oxyder les constituants plus réactifs à de plus basses températures. Le pouvoir oxydant de l'acide perchlorique augmente graduellement, suivant l'augmentation de la température de réaction, et atteint son maximum lorsque l'acide nitrique est complètement évaporé.

On utilise normalement la *digestion par un acide* pour la lixiviation d'éléments provenant d'échantillons solides tels que les minerais, les sédiments et les résidus. On peut souvent réussir à lixivier les éléments bivalents ou trivalents, non liés en particules insolubles dans l'acide, mais, de façon générale, on ne réussit pas à le faire quantitativement pour les éléments de valence plus élevée. La présence de substances siliceuses empêche la récupération complète même des éléments de basse valence à moins que l'acide fluorhydrique soit utilisé.

La *fusion avec fondant* tels que le peroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le pyrosulfate d'alcalis et le fluorure de potassium anhydre, est une façon alternative à la dissolution d'échantillon par digestion acide. Le peroxyde de sodium est un fondant relativement corrosif. Aussi, il attaque de façon importante le contenant de fusion (silice, fer, nickel, zirconium, etc.) et introduit ainsi des quantités supplémentaires d'impuretés dans l'échantillon. La fusion avec le carbonate de sodium est plus propre mais relativement douce, et la dissolution des substances réfractaires est incomplète.

La *fusion avec le fondant de pyrosulfate d'alcalis* est l'une des méthodes des plus puissantes, des plus propres et des plus appropriées dont on dispose pour la dissolution de substances réfractaires non siliceuses. On peut préparer facilement cette fusion en chauffant des quantités molaires égales de sulfate de sodium ou de potassium et d'acide sulfurique concentré. Le fondant est manifestement un acide fondu. Il perd du trioxyde de soufre pendant le chauffage par l'augmentation graduelle de son point de fusion jusqu'à environ 800°C. Cette haute température de réaction et les hautes concentrations d'acide et de l'ion sulfate (qui agit comme agent complexant inorganique pour les métaux) sont les facteurs qui rendent efficace la dissolution d'oxydes métalliques, de carbures et de sulfates réfractaires. Le fondant de pyrosulfate est aussi un agent oxydant très puissant qui peut décomposer la matière

organique très résistante plus rapidement et de façon plus complète que ne pourrait le faire l'acide perchlorique.

La *fusion avec le fluorure de potassium anhydre* est probablement la méthode la plus simple et la plus fiable qui existe pour faire la dissolution complète de tous les oxydes métalliques et substances siliceuses. Il est bien connu que les ions fluorure forment des complexes inorganiques extrêmement stables avec plusieurs métaux lourds. Par conséquent, le fluorure de potassium fondu fournit non seulement une concentration élevée en ions fluorure, mais aussi une température élevée (846°C) pour l'attaque chimique. En présence de petites quantités de nitrate, les matières organiques et les carbures réfractaires sont oxydés en douceur et rapidement. Après la fusion, on transpose le gâteau avec de l'acide sulfurique concentré dans une fusion de pyrosulfate complètement claire. La silice et les fluorures sont éliminés simultanément par volatilisation, à l'état de tétrafluorure de silicium et de fluorure d'hydrogène. Le résidu se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

2.2 INTERFÉRENCES

Sans objet dans ce cas.

2.3 APPAREILLAGE

- Hotte à acide perchlorique: faite d'acier inoxydable nº 316 avec dispositif de lavage pour le ventilateur, le conduit d'échappement et la zone de travail intérieure
- Plaque chauffante: recouverte de Téflon avec une surface de chauffage de 40 cm × 80 cm et une température maximale de 220°C; offre une grande surface pour l'évaporation par lots d'échantillons liquides et une température sûre pour la digestion avec bechers de Téflon TFE
- Creusets de platine: 40 ou 50 mL, d'un diamètre de 50 mm et d'une hauteur de 25 mm environ
- Four à moufle: avec réglage de température
- Contenants pour incinération: en acier inoxydable, de 500 mL
- Broyeur
- Chalumeau à tuyère: Meker
- Pince à creuset: avec extrémités de platine (Engelhard 506)
- Lampe de poche
- Tige d'agitation en plastique: de 3 mm × 10 cm, à bouts ronds
- Bechers de Téflon: TFE, de 100 mL
- Verre de montre de Téflon: TFE, d'un diamètre de 50 mm
- Verrerie diverse.

2.4 RÉACTIFS

- Traceur de baryum-133: Diluer une solution de réserve de façon à obtenir 1×10^4 cpm/mL dans du HCl 0,1 N
- Traceur de bismuth-207: Diluer une solution de réserve de façon à obtenir 1×10^4 cpm/mL dans du HCl 2 N
- Traceur de thorium-234: Préparer à partir de nitrate d'uranyle hexahydrate (192) ou à partir de U_3O_8 (99) et diluer de façon à obtenir 1×10^4 cpm/mL dans du HNO_3 4 M
- Entraîneur de plomb-bismuth (1 mg/mL de plomb et 1 mg/mL de bismuth): Dissoudre 800 mg de $Pb(NO_3)_2$ et 1,16 g de $Bi(NO_3)\cdot 5H_2O$ dans du HCl 2 N et diluer à concurrence de 500 mL
- Acide chlorhydrique (12 N): de qualité réactif
- Acide nitrique (16 N): de qualité réactif
- Acide hydrofluorique (50 %): de qualité réactif
- Acide perchlorique (70 %): de qualité réactif
- Acide sulfurique (36 N): de qualité réactif
- Fluorure de potassium: anhydre, de qualité réactif
- Sulfate de potassium: anhydre, de qualité réactif
- Sulfate de sodium: anhydre, de qualité réactif
- Gel de silice: de qualité réactif.

2.5 MODES OPÉRATOIRES

Le choix des modes opératoires pour la décomposition d'échantillons provenant du milieu est montré au tableau 2. Tous les modes opératoires sont décrits à la suite de ce tableau. Les modes opératoires B à F, inclusivement, ont tous été essayés au laboratoire des auteurs et les résultats montrent qu'ils permettent la dissolution complète d'échantillons de diverses matrices. Les solutions obtenues à la fin sont tout à fait claires, exemptes de substances insolubles et prêtes pour l'analyse des radionucléides.

2.5.1 Mode opératoire A – Incinération par voie sèche

Échantillon: Biologique

Dosage global: alpha, bêta et gamma; ou passer à la section 2.5.4 (mode opératoire D).

1. Mettre un échantillon, préalablement pesé, dans un contenant pour incinération en acier inoxydable.
2. Chauffer l'échantillon dans un four à moufle réglé à 125°C jusqu'à siccité. Casser la substance séchée avec une spatule si nécessaire.
3. Augmenter la température à 250°C et la maintenir ainsi pendant 4 h.
4. Augmenter la température à 400°C et la maintenir ainsi pendant 4 h.
5. Augmenter la température à 500°C et la maintenir ainsi pendant une période de 10 à 15 h.
6. Retirer le contenant du four. Refroidir jusqu'à la température ambiante et déterminer la masse des cendres.
7. Pulvériser les cendres jusqu'à une grosseur de tamis 100.

Tableau 2. Choix du mode opératoire pour la décomposition de l'échantillon

Échantillon de base	Ra/Th	Pb
Aqueuse* – pas de matière organique ou insoluble†	Non requis	Non requis
Aqueuse* – présence de matière organique et/ou de matière insoluble (moins de 1 g/L)	Mode opératoire C – évaporation/ digestion avec $HNO_3/HClO_4/HF$ et fusion de pyrosulfate	Mode opératoire B – évaporation et digestion avec $HNO_3/HClO_4/HF$
Aqueuse* – présence de matière insoluble (plus de 1 g/L)	Séparer l'échantillon entier en un échantillon aqueux et un échantillon solide par filtrage à travers une membrane filtrante de 3 µ et faire la décomposition de chacun séparément.	
Solide – minerai, sédiment, terre, résidus, cendre, filtre à air et à poussière, etc.	Mode opératoire D – fusion de KF et fusion de pyrosulfate	Mode opératoire E – digestion avec $HNO_3/HClO_4/HF$ et fusion de pyrosulfate
Biologique	Mode opératoire F – incinération par voie humide OU Mode opératoire A – incinération par voie sèche suivie du mode opératoire D	Mode opératoire F – incinération par voie humide

*Pour les échantillons non acidifiés, ajouter 5 mL de HCl 12 N par litre d'échantillon, mélanger complètement et laisser reposer pendant au moins quatre heures.

†Mélanger complètement la substance se trouvant dans le contenant et en verser 500 mL dans un becher de 600 mL. Éteindre les lampes de la pièce, examiner la solution en regardant vers le bas à travers le dessus du becher en éclairant avec une lampe de poche pointant vers le haut avec un angle oblique de façon à éclairer le fond et les parois du becher. La solution devrait être claire et incolore.

2.5.2 Mode opératoire B

Échantillon: Aqueux, contenant une matière organique et/ou une matière insoluble (moins de 1 g/L).
Dosage: Pb-210.

1. Mélanger complètement l'échantillon et en transvaser, avec précision, 500 mL dans un becher de 600 mL.
2. Ajouter 10 mL de HNO_3 16 N, 5 mL de $HClO_4$ 70 %, 1,0 mL d'entraîneur de plomb-bismuth et 1,0 mL de traceur de Bi-207.
3. Évaporer à concurrence d'un volume de 10 mL sous une hotte à acide perchlorique.
4. Transvaser la solution dans un becher de Téflon TFE de 100 mL et rincer avec 5 mL de HNO_3 16 N.
5. Ajouter 2 mL de HF 50 %, recouvrir d'un verre de montre de Téflon et faire digérer à 100°C jusqu'à éclaircissement. Répéter le traitement au HF si nécessaire.
6. Enlever le verre de montre et évaporer seulement jusqu'à siccité.
   Remarque: Ne pas cuire le résidu.
7. Ajouter 20 mL de HCl 2 N, mélanger et, si nécessaire, chauffer pour dissoudre les sels.
8. Refroidir, mettre dans un Erlenmeyer de 250 mL, diluer à concurrence de 100 mL avec du HCl 2 N et passer en dosage du Pb-210.

2.5.3 Mode opératoire C

Échantillon: Eau, contenant une matière organique et/ou une matière insoluble (moins de 1 g/L).
Dosage: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232 et thorium total.

1. Mélanger complètement l'échantillon et en transverser, avec précision, 500 mL dans un becher de 600 mL.
   Remarque: Pour les échantillons non acidifiés, ajouter 5 mL de HCl 12 N par litre d'échantillon, mélanger complètement et laisser reposer pendant au moins 4 h.
2. Ajouter 1,0 mL de traceur de Ba-133 et 1,0 mL de traceur de Th-234, 10 mL de HNO_3 16 N et 5 mL de $HClO_4$ 70 %.
3. Évaporer à concurrence de 10 mL sous une hotte à acide perchlorique.
4. Transvaser la solution dans un becher de Téflon TFE de 100 mL et rincer avec 5 mL de HNO_3 16 N.
5. Ajouter 2 mL de HF 50 %, recouvrir d'un verre de montre de Téflon et faire digérer à 100°C jusqu'à éclaircissement. Répéter le traitement au HF si nécessaire.
6. Enlever le verre de montre et évaporer pour obtenir des vapeurs d'acide perchlorique.
7. Rincer les parois avec 5 mL de H_2SO_4 36 N, mélanger et continuer à évaporer pendant une

période de 10 à 15 min après quoi la solution devrait rouler dans le fond du becher comme une bulle de mercure.

8. Faire rouler la solution, avec précaution, sur les parois pour ramasser toutes les gouttes isolées et verser la solution dans un Erlenmeyer de 125 mL contenant 2 g de Na_2SO_4 anhydre et 5 g de K_2SO_4 anhydre.
9. Évaporer immédiatement la solution au-dessus d'un chalumeau à tuyère jusqu'à obtention d'une fusion de pyrosulfate.
10. Dissoudre le gâteau dans 50 mL de HCl 5 % en chauffant.
11. Transvaser la solution claire dans un becher de 250 mL, rincer le flacon avec 50 mL d'eau désionisée et l'ajouter dans le becher.
12. Passer au dosage du thorium total et des isotopes suivants: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230 et Th-232.

2.5.4 Mode opératoire D

Échantillon: Minerai, sédiment, terre, résidus, cendre, filtre à air/poussière, etc.
Dosage: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232 et thorium total.

1. Peser 1,0 g d'échantillon de tamis 100 dans un creuset de platine de 40 mL.
2. Mouiller l'échantillon avec 0,5 mL de HNO_3 16 N, et chauffer doucement à 100°C sur une plaque chauffante jusqu'à ce que la réaction chimique et la production de mousse soient terminées.
3. Ajouter 1,0 mL de traceur de Ba-133 et 1,0 mL de traceur de Th-234 et évaporer seulement jusqu'à siccité.
   Remarque: Ne pas cuire!
4. Ajouter 2 mL de HF 50 % et évaporer seulement jusqu'à siccité.
5. Saupoudrer uniformément 3 g de KF anhydre sur le résidu et mélanger avec une tige d'agitation en plastique.
6. Faire fondre au-dessus d'un chalumeau à tuyère jusqu'à dissolution du KF.
   Remarque: a) Durée d'environ 4 à 7 min.
   b) Si la masse fondue est trouble ou très colorée, ajouter 250 mg de gel de silice pur et continuer la fusion jusqu'à obtention d'une masse fondue claire.
7. À l'aide d'une pince à creuset, saisir les parois extérieures du creuset et faire rouler la masse fondue vers le haut des parois.
   Remarque: Les extrémités de la pince à creuset ne devraient JAMAIS être en contact avec les parois intérieures du creuset de platine.
8. Reprendre le chauffage jusqu'à obtention d'une masse fondue claire et continuer à chauffer pendant 2 min.
9. Refroidir jusqu'à la température ambiante, ajouter 4,5 mL de H_2SO_4 36 N et chauffer doucement sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution complète du gâteau de fusion de KF.
10. Chauffer, avec précaution, au-dessus d'un chalumeau à tuyère jusqu'à apparition en grande quantité de vapeurs de SO_3.
11. Ajouter 2 g de Na_2SO_4 anhydre et continuer à chauffer jusqu'à obtention d'une masse fondue claire de pyrosulfate.
12. À l'aide d'une pince à creuset, serrer les parois extérieures et faire rouler la masse fondue vers le haut des parois intérieures pour dissoudre toute particule qui reste.
13. Refroidir jusqu'à la température ambiante, faire fléchir les parois pour en dégager le gâteau et mettre ce dernier dans un becher de 250 mL.
14. Ajouter 35 mL de HCl 5 % bouillant dans le creuset et le laisser sur la plaque chauffante pendant quelques minutes afin de dissoudre tout le gâteau présent dans le creuset. Faire rouler, avec précaution, la solution vers le haut des parois.
15. Verser la solution dans le becher contenant la majeure partie du gâteau de fusion et mettre le becher sur la plaque chauffante.
16. Tenir le creuset renversé, et, à l'aide d'une pipette jetable, rincer les parois intérieures avec 15 mL de HCl 5 % bouillant directement dans le becher. S'assurer que toutes les parties des parois intérieures soient rincées, en faisant faire une rotation au creuset.
    Remarque: a) Utiliser des "doigtiers en caoutchouc" pour se protéger les mains.
    b) Ne pas mettre le creuset de platine dans le becher.
17. Couvrir le becher, faire bouillir et tourbillonner pour dissoudre complètement le gâteau.
18. Refroidir à la température ambiante et ajouter 50 mL d'eau désionisée.
19. Passer au dosage du thorium total et des isotopes suivants: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230 et Th-232.

2.5.5 Mode opératoire E

Échantillon: Minerai, résidus, terre, sédiment, cendre, filtre à air/poussière, etc.
Dosage: Pb-210.

1. Peser 1,0 g d'échantillon de tamis 100 ou un filtre à air dans un becher de Téflon TFE de 100 mL.

2. Ajouter 5 mL de HNO_3 16 N et 5 mL de HF 50 %, 2 mL de $HClO_4$ 70 %, 1,0 mL d'entraîneur de plomb-bismuth et 1,0 mL de traceur de Bi-207 et couvrir d'un verre de montre de Téflon.
   Remarque: a) Pour les filtres en fibre de verre de plus de 5 cm, dissoudre le filtre avec du HF d'abord.
   b) Pour les filtres en cellulose de plus de 5 cm, faire digérer à la température ambiante d'abord, et augmenter lentement la température.
3. Sous une hotte à acide perchlorique, faire digérer à 100°C jusqu'à dissolution de l'échantillon.
4. Enlever le verre de montre et évaporer jusqu'à apparition de vapeurs d'acide perchlorique.
5. Laver les parois avec 5 mL de H_2SO_4 36 N, mélanger et faire fumer pendant 10 à 15 min.
6. Faire rouler la solution sur les parois pour récupérer les gouttes isolées et verser dans un Erlenmeyer de 250 mL contenant 2 g de Na_2SO_4 anhydre et 5 g de K_2SO_4 anhydre.
7. Évaporer rapidement au-dessus d'un chalumeau à tuyère jusqu'à obtention d'une masse fondue de pyrosulfate claire. Refroidir.
8. Ajouter 20 mL de HCl 3 N bouillant, faire tourbillonner et bouillir pendant 5 min. Refroidir.
9. Ajouter 50 mL de HCl 3 N et 35 mL d'eau désionisée à concurrence d'un volume final de 105 mL, dans du HCl 2 N et passer au dosage du Pb-210.

2.5.6 Mode opératoire F

Échantillon: Échantillons biologiques.

Dosage: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232, thorium total et Pb-210.

ATTENTION: Les digestions dans l'acide perchlorique étant potentiellement explosives, toute personne qui utilise cet acide devrait connaître à fond les dangers que comporte sa manipulation (193 à 195). Voici quelques consignes de sécurité:
- toute manipulation doit se faire sous une hotte à acide perchlorique;
- se protéger avec des lunettes protectrices, un écran protecteur et autres dispositifs selon les besoins;
- ne jamais ajouter d'acide perchlorique concentré (>60 %) à un échantillon;
- éviter l'utilisation de produits chimiques ou de solvants organiques sous la hotte à acide perchlorique;
- enlever l'acide répandu en lavant immédiatement et complètement avec de grandes quantités d'eau.

1. Peser 10 g d'échantillon dans un becher de 250 mL.
2. Ajouter 50 mL d'un mélange 1:1 de HNO_3 16 N et de $HClO_4$ 70 %, 1,0 mL de traceur de Ba-133 et 1,0 mL de traceur de Th-234.
   Remarque: Faire digérer un échantillon à part pour le Pb-210, ajoutant 1,0 mL d'entraîneur de plomb-bismuth et 1,0 mL de traceur de Bi-207.
3. Faire digérer à la température ambiante, sous une hotte à acide perchlorique, jusqu'à ce que la production de mousse soit terminée.
   Remarque: Être prêt à modérer la réaction par refroidissement dans un bain d'eau froide.
4. Mettre le becher, avec le couvercle, sur la plaque chauffante. Augmenter la température de digestion par élévation de 20°C jusqu'à un maximum de 120°C et continuer la digestion jusqu'à éclaircissement de la solution.
5. Enlever le couvercle, évaporer seulement jusqu'à siccité et refroidir jusqu'à la température ambiante.
6. Ajouter 10 mL de HCl 3 N bouillant. Faire tourbillonner et bouillir pendant 5 min.
7. Ajouter 50 mL de H_2SO_4 5 %, 5 g de Na_2SO_4 anhydre et 40 mL d'eau désionisée. Mélanger complètement et passer au dosage du thorium total et des isotopes suivants: Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230 et Th-232.
   Remarque: Mettre le produit de digestion pour le Pb-210 dans un Erlenmeyer de 250 mL, ajouter 60 mL de HCl 3 N et 35 mL d'eau désionisée pour obtenir un volume final de 105 mL, dans du HCl 2 N et passer au dosage du Pb-210.

3. MESURES DES ACTIVITÉS GLOBALES ALPHA ET BÊTA

3.1 PRINCIPE

Cette méthode englobe le dosage des activités globales alpha et bêta dans des échantillons d'eau, de sédiments, de résidus, de macroparticules filtrées de l'air et des échantillons biologiques. L'activité alpha globale inclut les émetteurs alpha d'énergies supérieures à 3,9 MeV et l'activité bêta globale inclut les émetteurs bêta d'énergies variant entre 0,1 et 3,9 MeV (196 à 202).

Dans cette méthode, on fait le comptage direct de solides, de filtres et de résidus résultant de l'évaporation de l'eau, et de cendres résultant de l'incinération par voie sèche d'échantillons biologiques. Le comptage des deux émetteurs, alpha et bêta, étant fortement influencé par l'auto-absorption, la grosseur de l'échantillon est un facteur important. La grosseur maximale de l'échantillon est déterminée par l'aire de la plaquette (généralement d'un diamètre de 5 cm) et l'épaisseur maximale, dimensions au delà desquelles il se produit une auto-absorption inacceptable. Pour les particules alpha d'une énergie d'environ 5 MeV, l'épaisseur limite est de 5 mg/cm^2, alors que pour les particules bêta d'une énergie d'environ 1 MeV, l'épaisseur peut atteindre jusqu'à environ 25 mg/cm^2. Lorsqu'on mesure les activités alpha et bêta dans le même échantillon, la grosseur maximale de l'échantillon est limitée à environ 100 mg (pour des plaquettes de 5 cm de diamètre).

Les radionucléides volatils dans les conditions de préparation de l'échantillon de cette méthode ne seront évidemment pas inclus dans les mesures globales.

Les mesures des activités globales alpha et bêta ne fournissent pas d'information sur la distribution de l'énergie de la radiation détectée. Dans le cas d'échantillons contenant plusieurs radionucléides qui auraient pu ou non atteindre l'équilibre radioactif avec leurs descendants, les résultats pourraient être difficiles à interpréter. Toutefois, cette méthode a une certaine valeur en tant qu'évaluation rapide d'échantillons contenant une activité assez importante pour justifier une étude plus détaillée.

Tout détecteur réagissant à une perte d'énergie par ionisation peut, en principe, être utilisé pour les mesures des activités globales alpha et bêta pourvu que les particules puissent pénétrer par la fenêtre du détecteur. Un compteur Geiger muni d'une mince fenêtre en mica serait le type de détecteur le plus simple et le moins coûteux. Dans ces compteurs, l'impulsion de sortie a toujours la même amplitude quelle que soit l'importance de la perte d'ionisation que subissent les particules entrant dans le détecteur et, par conséquent, les particules alpha et bêta ne peuvent être distinguées les unes des autres. On pourrait, en principe, séparer les coups produits par chaque type de radiation en couvrant l'échantillon de feuilles d'absorption d'épaisseurs différentes et en déterminant ainsi la gamme de la radiation émise. Cette technique demande beaucoup de temps et, par conséquent, on ne peut pas l'utiliser pour faire un dosage rapide des activités globales alpha et bêta.

On trouve, dans le commerce, deux types principaux d'appareils pour les mesures des activités globales alpha et bêta:

- les chambres proportionnelles à flux continu
- les détecteurs jumelés de scintillations (phoswich).

La partie la plus coûteuse dans ces appareils est le blindage nécessaire pour réduire le fond de rayonnement des radiations externes (les rayons cosmiques, les rayons gamma provenant de la désintégration du radon dans l'air, etc.). La plupart des appareils ont un blindage actif et passif. Dans le détecteur phoswich, le détecteur alpha/bêta est entouré d'un détecteur de garde qui signale le passage des radiations externes et qui, par le biais d'un circuit à anticoïncidence, empêche le comptage de ces radiations. Le blindage passif consiste en une enceinte de plomb vieilli, de plusieurs centimètres d'épaisseur. Le blindage de plomb peut aussi représenter une partie importante du coût de l'appareil.

Le *compteur proportionnel à flux continu* consiste en une chambre contenant un gaz de comptage (un mélange d'argon et de méthane) dans lequel il y a une anode (un fil métallique ou une pointe) d'un petit diamètre entourée d'une cathode cylindrique. L'anode recueille les électrons que libèrent les atomes du gaz de comptage au passage d'une radiation ionisante. L'impulsion électrique, produite aux bornes d'un résisteur en série avec l'anode, a une amplitude proportionnelle à l'ionisation produite par la particule absorbée dans le détecteur. Pour maintenir cet effet proportionnel, le compteur doit être rempli continuellement de gaz. Dans les appareils qu'on trouve dans le commerce, le débit du gaz de comptage est réglé à environ 100 mL/min par un dispositif de réglage automatique.

Ces appareils contiennent généralement deux compteurs à "gâteau" montés l'un sur l'autre. Le compteur inférieur comporte une fenêtre (de 80 à 500 µg/cm^2) sous laquelle on place l'échantillon pour en faire le comptage. Le compteur supérieur fonctionne en mode anticoïncidence, c'est-à-dire, en éliminant les coups produits par des particules

ou des rayons gamma qui ont pénétré les deux détecteurs. L'assemblage complet est normalement blindé avec une couche de plomb d'environ 10 cm (4 po) d'épaisseur.

Le compteur proportionnel est relativement insensible à la radiation gamma et peut très bien distinguer les particules alpha des particules bêta. Étant donné qu'on fait la mesure du recul d'ionisation (dE/dx) plutôt que la mesure de l'énergie totale, la sortie du compteur fournit un spectre d'amplitudes d'une faible résolution d'énergie. Malgré ce désavantage, les appareils de comptage proportionnel à flux de gaz continu requièrent des circuits électroniques assez simples qui peuvent faire une discrimination satisfaisante entre les particules alpha et les particules bêta.

On peut trouver dans le commerce des appareils avec changeurs d'échantillons actionnés électriquement permettant le comptage simultané et sans surveillance de plusieurs échantillons.

Dans le *détecteur à scintillateur* solide, une mince tranche de matière scintillante de numéro atomique relativement petit (par exemple le CaF_2) est utilisée pour la détection des particules alpha et bêta. La lumière émise est enregistrée sur un photomultiplicateur. Une autre couche de matière scintillante, plus épaisse, généralement de NaI, est utilisée pour signaler le passage des radiations externes. Les deux matières scintillantes émettant des lumières de périodes de désintégration différentes, il est possible d'utiliser ces deux matières en "sandwich" avec un seul photomultiplicateur (d'où le nom de "phoswich", dérivé de sandwich de phosphore). Le signal électrique composé venant de l'anode du photomultiplicateur est trié par le circuit discriminateur de forme, pour produire deux signaux dérivant de chaque matière scintillante qui sont par la suite acheminés aux circuits électroniques logiques. Les appareils de mesure des activités globales alpha et bêta comportant des détecteurs "phoswich" sont généralement plus compacts que les compteurs de type proportionnel à flux continu, mais ils requièrent plus de circuits électroniques (généralement fournis selon un nombre de MIN). On place l'échantillon près du compteur de scintillation et un facteur de géométrie d'environ 0,3 est habituel. On doit placer une mince fenêtre en mylar aluminé entre l'échantillon et la matière scintillante afin d'empêcher la lumière d'entrer. Cette fenêtre a un effet négligeable sur les taux de comptage sauf pour les particules alpha de très faible énergie qui viennent de traverser les parties plus épaisses de l'échantillon. L'efficacité intrinsèque du détecteur "phoswich" pour les particules alpha et bêta est de près de 100 p. cent grâce au degré élevé d'absorptivité du scintillateur solide.

Dans certains systèmes de désintégration, la désintégration alpha ou bêta d'un radionucléide est suivie de la désintégration gamma rapide de son descendant radioactif. Pour le comptage anticoïncident, cet effet peut se traduire par le rejet automatique, par le compteur de garde, d'une certaine fraction de l'activité. On peut déterminer cette fraction en faisant une seconde mesure avec le compteur en mode de coïncidence.

On doit étalonner régulièrement les appareils de mesure des activités globales alpha et bêta pour assurer que les réglages de ces appareils conviennent pour la séparation appropriée des coups dûs aux particules alpha et bêta et le rejet des coups dûs aux radiations qui ont pénétré la fenêtre du détecteur (les rayons gamma et les rayons cosmiques). Pour l'étalonnage, on utilise des sources étendues (en ce sens que l'activité est répartie uniformément sur la plaquette) d'émetteurs alpha ou bêta, tels que l'américium-241 et le strontium-90. On peut examiner la sortie du détecteur avec un analyseur multicanal et on ajuste les diverses commandes préréglées (haute tension, discriminateurs) en suivant les instructions du fabricant. L'action mutuelle alpha-bêta (c'est-à-dire, les particules alpha contribuant au comptage bêta et inversement) représente généralement un faible pourcentage, sauf pour de rares combinaisons de sources émettrices de particules bêta de haute énergie ($\geq$1,5 MeV) et de particules alpha de faible énergie ($\leq$4,5 MeV). Si on soupçonne la présence de telles combinaisons dans les échantillons, on doit examiner la sortie avec un analyseur multicanal.

Les particules alpha ont des trajets bien définis. Pour des énergies de quelques megaélectronvolts, le trajet est de quelques milligrammes par centimètre carré et varie à peu près proportionnellement avec l'énergie à la puissance 1,5. Les particules bêta subissent une diffusion multiple et sont absorbées avec une source d'une épaisseur déterminée par une loi exponentielle approximative.

Il existe deux approches permettant de déterminer les activités par unité de masse de l'échantillon:

a) On compare l'échantillon à une source étalon de même forme et de même épaisseur (telles qu'exprimées en termes de trajet de l'activité en question). On peut préparer les étalons en introduisant une certaine quantité d'échantillon d'une activité connue dans un échantillon de base qui simule la matrice de l'échantillon qu'on veut mesurer: c'est-à-dire, par coprécipitation dans un composé de densité et de composition chimique semblables. Par exemple, le radium-226 dans le $BaSO_4$ et le plomb-210 dans le $PbSO_4$.

b) On peut essayer de dériver l'activité absolue en justifiant le facteur de géométrie et l'absorption de quelques particules à l'intérieur de la source (surtout celles qui se déplacent obliquement dans la source). Étant donné que le trajet est une fonction de l'énergie, la correction de l'auto-absorption pour chaque nucléide dépendra de l'énergie qu'il aura émise. On doit faire une correction à cause de la rétrodiffusion des particules bêta venant de la plaquette. Les trajets des particules alpha sont présentés sous forme de tableau, pour plusieurs éléments, dans les manuels de référence, et on peut dériver les trajets dans les composés chimiques en pondérant la moyenne des trajets des atomes par le pourcentage en masse dans un composé donné. L'ordre de grandeur de la correction des erreurs introduites par l'auto-absorption pour les particules alpha varie suivant le facteur de géométrie. Lorsque la source est loin du détecteur, seules les particules se déplaçant verticalement seront recueillies, alors que les particules se déplaçant avec un grand angle par rapport à la verticale, et traversant ainsi plus de matière dans la source, peuvent atteindre le détecteur lorsque la source est proche. La plupart des appareils de mesure des activités alpha et bêta ayant un facteur de géométrie d'environ 0,3, on peut noter qu'une source qui égale la moitié de l'épaisseur du trajet aura un facteur de géométrie effectif (après correction des erreurs introduites par l'auto-absorption) d'environ 0,27, soit une réduction d'environ 10 p. cent.

Au fur et à mesure qu'on rapproche l'échantillon du détecteur de surface, la correction des erreurs introduites par l'auto-absorption devient encore plus significative, de sorte qu'avec une géométrie 2π (rarement atteinte en pratique), le facteur de géométrie de 0,5 est réduit à environ 0,38, soit une réduction de presque 25 p. cent. Des graphiques montrant la correction requise pour l'auto-absorption sur des sources en forme de disque en fonction de la distance détecteur-source et de l'épaisseur de la source ont été publiés (196).

Si un grand nombre d'échantillons de composition semblable doivent être mesurés, l'analyste devrait établir une correction empirique pour les erreurs introduites par l'auto-absorption en préparant une série de sources d'épaisseurs différentes pour le même échantillon. Sans auto-absorption, le taux de comptage devrait être proportionnel à la masse de l'échantillon. Ainsi, en traçant une droite passant par l'origine jusqu'à un point expérimental pour une source donnée très mince (par exemple, un dixième de l'équivalent de la portée), on peut prédire le comportement en l'absence d'auto-absorption. Le taux de comptage pour une source plus épaisse se retrouvera, de façon générale, sous cette droite et la différence est une mesure de la correction nécessaire pour l'auto-absorption. Avec cette technique, on présume que le taux de comptage est assez élevé pour pouvoir donner de bonnes statistiques de comptage.

On peut faire une estimation de la correction des erreurs introduites par la rétrodiffusion en comparant le taux de comptage d'une source identique contenue dans une plaquette de matière à faible numéro atomique et de masse négligeable (ex.: polystyrène) avec celui obtenu avec des effets de géométrie identiques dans une plaquette ordinaire en acier inoxydable.

3.2 INTERFÉRENCES

Les contributions du fond de rayonnement donnent une erreur systématique positive.

3.3 APPAREILLAGE

- Appareils de comptage: compteur alpha et bêta à faible mouvement propre
- Plaquettes de comptage: en acier inoxydable utilisables avec l'appareil de comptage choisi
- Plaque chauffante électrique
- Étuve
- Lampe chauffante à rayons infrarouges
- Dessicateur
- Agitateur à tourbillon.

3.4 RÉACTIFS

- Américium-241: NBS ou pouvant être retrouvé par le NBS
- Strontium-90: NBS ou pouvant être retrouvé par le NBS
- Acétone: de qualité réactif
- Acide nitrique (5 %): Diluer 5 mL de HNO_3 concentré avec de l'eau désionisée à concurrence de 100 mL
- Colle à l'acétone: Dissoudre 10 gouttes de colle à l'acétone/cellulose dans 100 mL d'acétone
- Solution de nitrate de plomb (3,2 %): Dissoudre 32 g de $Pb(NO_3)_2$ dans de l'eau désionisée et diluer à concurrence de 1 L
- Solution de lavage au sulfate de plomb: Dissoudre 50 g de K_2SO_4 dans 1 L de H_2SO_4 0,5 %.

3.5 MODE OPÉRATOIRE

3.5.1 Eau

1. Évaporer jusqu'à siccité un prélèvement d'échantillon acidifié avec du HNO_3 dans un becher de borosilicate ou une capsule en porcelaine, pesé(e) au préalable, et déterminer la masse du résidu.

2. Rincer les parois du becher avec 10 mL de HNO_3 concentré, couvrir d'un verre de montre et faire évaporer à concurrence de 1 à 2 mL.
3. Ajouter 10 mL de HNO_3 1 M. Bien mélanger.
4. Mettre un prélèvement équivalent à 100 mg de résidu sur une plaquette en acier inoxydable de 5 cm, pesée au préalable. Évaporer jusqu'à siccité sous une lampe chauffante à rayons infrarouges et faire passer dans la flamme rouge mat d'un brûleur Meker. Ceci augmentera considérablement l'élimination des radionucléides gazeux et volatils.
5. Déterminer la masse du résidu sur la plaquette.
6. Ranger la plaquette dans un dessicateur jusqu'au moment du comptage.

3.5.2 Résidus, terre, sédiments, tissus végétaux et cendres

1. Placer la plaquette de niveau.
2. Peser 100 mg de l'échantillon dans une éprouvette jetable de 16 mm x 100 mm. Ajouter 4 mL de solution de colle à l'acétone.
3. Mélanger complètement à l'aide d'un agitateur à tourbillon et verser immédiatement sur la plaquette. Finir de transvaser avec 1 mL supplémentaire de solution de colle à l'acétone.
4. Évaporer l'acétone à l'aide d'une lampe chauffante à rayons infrarouges et ranger dans un dessicateur jusqu'au moment du comptage.

3.5.3 Poisson et autres échantillons biologiques

1. Incinérer par voie sèche en suivant le mode opératoire A (section 2.5.1).
2. Suivre toutes les étapes de la section 3.5.2 (ci-dessus).

3.5.4 Filtre à air

1. Coller le filtre à air (d'un diamètre de 5 cm ou moins) sur une plaquette et faire le comptage. Faire digérer un filtre plus gros avec du HNO_3 $HClO_4$/HF et une fusion de pyrosulfate (mode opératoire E, section 2.5.5) avec un changement mineur: dissoudre le gâteau de fusion de pyrosulfate dans 50 mL de HCl 0,5 %.
2. Refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Ajouter 1 mL de H_2SO_4 36 N, 3 g de Na_2SO_4 et agiter vigoureusement avec un agitateur magnétique. Injecter quatre prélèvements de 0,5 mL chacun d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3,2 %. Attendre 5 min entre chaque injection. Ajouter, goutte à goutte, deux prélèvements supplémentaires de 0,5 mL chacun. Agiter pendant 30 min.
3. Filtrer le précipité de $PbSO_4$ sur une membrane filtrante de 0,8 µ et laver avec 10 mL de solution de lavage de sulfate de plomb.
4. Sécher et coller le filtre sur la plaquette.

3.5.5 Mesure des activités globales alpha et bêta

1. Régler l'analyseur alpha/bêta en suivant les instructions du fabricant pour obtenir la discrimination des énergies.
2. Placer une source d'Am-241 étalon d'une activité alpha connue, A_α, dans la chambre d'échantillon et déterminer le taux de comptage alpha global, r_α. Retirer cette source et placer une source étalon de Sr-90 d'une activité bêta connue, A_β. Déterminer le taux de comptage bêta global, r_β. Avec une chambre d'échantillon vide, déterminer les taux de comptage globaux alpha et bêta du fond de rayonnement, b_α et b_β, respectivement.
3. Placer la source échantillon d'une masse connue, W, dans la chambre d'échantillon et déterminer le taux de comptage de l'activité alpha globale, R_α, et le taux de comptage de l'activité bêta globale, R_β.

3.6 CALCULS

1. Calculer la constante d'étalonnage de l'activité alpha globale, F_α, du détecteur à partir de la formule:

$$F_\alpha = \frac{r_\alpha - b_\alpha}{A_\alpha}.$$

2. Calculer la constante d'étalonnage de l'activité bêta globale, F_β, du détecteur à partir de la formule:

$$F_\beta = \frac{r_\beta - b_\beta}{A_\beta}.$$

3. Calculer les teneurs de l'échantillon (Bq/g) en activité alpha globale, G_α, et en activité bêta globale, G_β, à partir des formules:

$$G_\alpha = \frac{R_\alpha - b_\alpha}{F_\alpha W}$$

$$\text{et} \quad G_\beta = \frac{R_\beta - b_\beta}{F_\beta W}.$$

4. Calculer les précisions de comptage, σG_α et σG_β, des deux mesures par les formules:

$$\sigma G_i = G_i \times \left[\frac{(\sigma R_i)^2 + (\sigma b_i)^2}{(R_i - b_i)^2} + \frac{(\sigma r_i)^2 + (\sigma b_i)^2}{(r_i - b_i)^2} \right]^{0,5}$$

où:

$$i = \alpha \text{ ou } \beta$$

et:

$$(\sigma y_i)^2 = y_i / t_{y_i},$$

où le symbole y_i représente le taux de comptage (R_i, b_i ou r_i) approprié déterminé à partir du nombre de coups obtenus au cours de la période t_{y_i}.

3.7 PRÉCISION

Plusieurs facteurs influencent la précision globale des mesures des activités globales alpha et bêta. Ces facteurs comprennent, en plus de la précision de comptage, l'homogénéité de l'échantillon, la reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans la chambre de comptage, la précision des mesures de masse et de volume, les erreurs dans la mesure du temps et les erreurs dues au temps mort des instruments. Pour les échantillons dans lesquels les activités sont faibles (inférieures à 100 coups obtenus), la précision du comptage sera, de façon générale, le facteur contribuant le plus à la précision globale. Pour les échantillons dans lesquels les activités sont élevées (supérieures à 10 000 coups obtenus), la contribution des statistiques de comptage sera négligeable.

L'ordre de grandeur de la contribution des incertitudes opérationnelles devrait être évalué puis combiné avec la précision du comptage pour l'estimation de la précision globale rapportée de la mesure (voir Annexe A).

4. SPECTROSCOPIE GAMMA

On utilise la méthode de spectroscopie gamma principalement pour déterminer l'activité d'émetteurs gamma particuliers. Au cours des opérations radiochimiques pour le dosage de certains émetteurs alpha et bêta, il est possible d'ajouter, en début d'analyse, un traceur émetteur gamma et de calculer la récupération dans la source finale par spectroscopie gamma, par exemple, le baryum-133 dans le dosage du radium-226 et le bismuth-207 dans le dosage du plomb-210. On peut aussi utiliser la spectroscopie gamma pour faire l'estimation de l'activité gamma globale des échantillons.

On peut trouver dans le commerce trois types principaux de détecteurs de rayons gamma:

1. Les scintillomètres: constitués de cristaux inorganiques tels que le NaI(Tl) et le CsI(Tl) reliés à des photomultiplicateurs.
2. Les détecteurs au germanium dopés au lithium (Ge(Li)): dans lesquels un détecteur à semi-conducteurs est maintenu en permanence aux températures de l'azote liquide. Le détecteur peut être détruit s'il n'est pas gardé à de basses températures.
3. Les détecteurs au germanium de haute pureté: semblables au détecteur de type 2 sauf qu'ils ne requièrent que quelques heures de refroidissement aux températures de l'azote liquide avant de pouvoir être utilisés. Ces détecteurs peuvent être réchauffés jusqu'à la température ambiante sans subir de dommages permanents.

Les détecteurs de scintillations (type 1) permettent des résolutions qui varient entre 20 et 60 keV (LMH) et sont efficaces à presque 100 p. cent à de plus faibles énergies (400 keV). Le coût de ces détecteurs dépend de la grosseur du cristal et de la forme requise pour le détecteur: une forme simplement cylindrique ou la forme d'un puits. Les prix sont normalement de l'ordre de plusieurs centaines de dollars.

Les détecteurs à semi-conducteurs (de types 2 et 3) permettent des résolutions plus élevées que celles obtenues avec les scintillomètres (résolutions typiques: de 2 keV à 1 MeV). Ces détecteurs ont une efficacité égale à 70 p. cent de celle obtenue avec un scintillomètre à cristal de NaI(Tl) de même grandeur. Ils se vendent à des prix élevés (10 000 $ à 20 000 $ en 1984), requièrent une source d'azote liquide et il est recommandé de les utiliser avec des appareils électroniques modernes à semi-conducteurs. Ce sont les seuls détecteurs avec lesquels il est possible d'obtenir une analyse juste de multiradionucléides sans séparation chimique.

4.1 MESURE AVEC TRACEUR

4.1.1 Principe

On fait l'étalonnage de l'énergie du spectromètre gamma par exposition du détecteur à la radiation de plusieurs sources gamma étalons émettant des radiations à des énergies appropriées, ex.: le cobalt-57, le césium-137, le cobalt-60 et l'yttrium-88. Normalement, on examine le rendement du détecteur avec un analyseur multicanal sur lequel la position du pic photoélectrique de chaque radionucléide (exprimée par le numéro du canal) peut être mise en relation avec l'énergie afin de vérifier la linéarité. Si l'on ne dispose pas d'analyseur multicanal, on peut dériver un spectre des pics photoélectriques en agrandissant par étapes la fenêtre d'un analyseur monocanal et en notant le taux de comptage pour chaque réglage. Si les manipulations de routine ne touchent que quelques émetteurs gamma réguliers, on peut régler la fenêtre pour obtenir le pic photoélectrique désiré et accumuler les coups dans le compteur électronique.

La source même devrait avoir une forme standard et devrait préférablement être petite comparée au volume sensible du détecteur. Normalement, l'absorption à l'intérieur de la source est négligeable pour des échantillons dont l'épaisseur n'est que de quelques grammes par centimètre carré. On utilise généralement un blindage sous forme de briques de plomb, pour réduire le fond de rayonnement à des niveaux appropriés. On peut mesurer le fond de rayonnement avec une chambre d'échantillon vide.

4.1.2 Interférences

Lors de mesures au traceur, on ajoute un traceur d'une haute activité afin de réduire au minimum le temps de comptage et les influences parasites des émetteurs gamma présents dans l'échantillon. Il peut y avoir de l'interférence spectrale si un pic photoélectrique de même énergie se retrouve et dans l'échantillon et dans le traceur à des activités comparables.

4.1.3 Appareillage

- Détecteur de rayons gamma
- Source de haute tension stabilisée (1 à 5 kV selon le détecteur)
- Préamplificateur
- Amplificateur principal
- Analyseur monocanal
- Compteur à graduations
- Analyseur multicanal (facultatif): 1 024 canaux.

4.1.4 Réactifs

- Sources d'émetteurs gamma étalons: radium-226, cérium-141, chrome-51, césium-137 et cobalt-60.

4.1.5 Mode opératoire

1. L'ajout de traceurs aux échantillons pour déterminer le rendement chimique est décrit au chapitre 2. On ajoute deux de ces émetteurs gamma, le Ba-133 et le Bi-207, à des échantillons en quantités totalisant 10^4 cpm (coups par minute) chacun. La préparation de la source échantillon contenant le traceur de Ba-133 est décrite à la section 5.1.5. Le mode opératoire de la préparation de la source étalon de Ba-133 est décrit aux étapes 16 à 21 de la section 5.1.5. La préparation de la source échantillon contenant le traceur de Bi-207 est décrite à la section 7.5. Le mode opératoire de la préparation de la source étalon de Bi-207 est décrit à l'étape 20 de cette section.
2. Déterminer la relation qui existe entre l'amplitude et le numéro de canal de l'analyseur multicanal en plaçant des sources d'énergies différentes sur le détecteur. Voici quelques-unes des sources suggérées: le Ra-226 (à 0,35, 0,61, 1,12 et 1,76 MeV), le Ce-141 (à 0,14 MeV), le Cr-51 (à 0,32 MeV) et le Cs-137 (à 0,66 MeV).
3. Placer la source échantillon contenant le traceur émetteur gamma choisi sur le détecteur. À partir de l'étalonnage effectué à l'étape 2, établir la fenêtre d'énergie appropriée. Déterminer le taux de comptage gamma, R_t, obtenu dans cette fenêtre.
4. En suivant le même mode opératoire, déterminer le taux de comptage du fond de rayonnement, b_t, sans échantillon sur le détecteur.

4.1.6 Calculs

Le seul calcul requis sert à déterminer le taux de comptage à partir de la mesure du nombre de coups total accummulés pendant une période de temps donnée. Corriger les erreurs dues à la contribution du fond de rayonnement.

$$R_t' = R_t - b_t.$$

4.1.7 Précision

La précision de la mesure du taux de comptage, $\sigma R_t'$, n'est fonction que des statistiques de comptage et peut être exprimée comme suit:

$$\sigma R_t' = \left[(\sigma R_t)^2 + (\sigma b_t)^2 \right]^{0.5}$$

où:

$$(\sigma R_t)^2 = R_t/t_R$$

$$(\sigma b_t)^2 = b_t/t_b$$

et t_R et t_b sont les périodes de mesure requises pour déterminer les taux de comptage.

4.2 MESURE DE L'ACTIVITÉ GAMMA GLOBALE

4.2.1 Principe

On peut déterminer l'activité gamma globale ou l'activité de radionucléides émetteurs gamma particuliers en faisant le comptage d'une source étalon (ayant la même forme et la même répartition de masse que l'échantillon) et en comparant son taux de comptage avec celui de l'échantillon. La mesure de l'activité gamma globale est rarement requise comme méthode radiométrique standard parce que les résultats sont difficiles à interpréter. Cependant, ces mesures s'effectuent assez facilement par le réglage d'une fenêtre d'énergie appropriée à partir d'un niveau bien supérieur à celui du bruit de fond (généralement autour de 100 keV) jusqu'à un niveau de haute énergie au-dessus duquel on a peu de chances de trouver des émissions de rayons gamma (généralement autour de 2,7 MeV). Comme pour les vérifications d'activité alpha globale et d'activité bêta globale, la mesure de l'activité gamma globale est une vérification préliminaire qui sert à éliminer par tri les échantillons les plus actifs et qui donne une certaine idée de leur niveau d'activité.

4.2.2 Interférences

Si on utilise des instruments dans lesquels le détecteur est convenablement blindé, il n'y a pas d'influences parasites importantes.

4.2.3 Appareillage

Voir la section 4.1.3.

4.2.4 Réactifs

- Source de césium-137 étalon: d'une activité gamma connue et ayant la même forme et la même répartition de masse que l'échantillon
- Sources d'émetteur gamma: le radium-226, le cérium-141, le chrome-51, le césium-137 et le cobalt-60.

4.2.5 Mode opératoire

1. Déterminer la relation qui existe entre l'amplitude gamma et le numéro de canal de l'analyseur multicanal en suivant le mode opératoire décrit à l'étape 2 de la section 4.1.5.
2. Placer la source de Cs-137 sur le détecteur. À partir de l'étalonnage effectué à l'étape 1 ci-dessus, établir la fenêtre d'énergie pour le Cs-137.
3. Calculer la constante d'étalonnage de l'instrument, F, en comparant le taux de comptage observé, r, avec l'activité connue, A_s(Bq), de l'étalon.

$$F = \frac{r - b}{A_s}$$

où:

b = taux de comptage du fond de rayonnement sans échantillon sur le détecteur.

4. Introduire une masse connue, W (10 à 20 g), d'échantillon dans un contenant de plastique. Pour les liquides, transvaser un volume connu dans un becher Marinelli.
5. Régler la fenêtre d'énergie de façon à inclure une gamme de 100 keV à 2,8 MeV.
6. Faire le comptage pendant une période de temps permettant d'obtenir la précision de comptage désirée. Déterminer le taux de comptage gamma global, R. Déterminer le taux de comptage du fond de rayonnement gamma global, B, sans échantillon sur le détecteur.
7. Calculer l'activité gamma globale, G_γ, de l'échantillon et la présenter en termes d'activité Cs-137 équivalente (Bq/g ou Bq/L) par la formule:

$$G_\gamma = \frac{R - B}{FW}.$$

8. Calculer la précision de comptage de la mesure de l'activité gamma globale, σG_γ, par la formule:

$$\sigma G_\gamma = G_\gamma \times \left[\frac{(\sigma R)^2 + (\sigma B)^2}{(R - B)^2} + \frac{(\sigma r)^2 + (\sigma b)^2}{(r - b)^2} \right]^{0.5}$$

où:

$$(\sigma y)^2 = y/t_y$$

et le symbole y représente le taux de comptage approprié (R, B, r ou b) déterminé à partir du nombre de coups obtenus pendant la période t_y.

4.2.6 Précision

La précision et la justesse de la méthode sont influencées par σG et par le nombre et l'amplitude des émetteurs gamma présents. Il en est ainsi parce que l'efficacité du comptage est une fonction de l'amplitude gamma. L'activité gamma globale obtenue dépend aussi des quantités relatives des différents émetteurs gamma présents et n'est pas nécessairement simplement proportionnelle à l'activité totale présente. Par conséquent, on ne devrait s'en servir que pour les mesures relatives entre les échantillons du même type.

5. DOSAGE DU RADIUM-226

On a choisi deux méthodes radiochimiques pour faire le dosage du radium-226: la spectroscopie alpha et l'émanation du radon. La première requiert un appareillage de spectroscopie alpha et la seconde, l'utilisation de cellules de scintillation au ZnS et d'un compteur à scintillateur.

5.1 MÉTHODE DE SPECTROSCOPIE ALPHA

5.1.1 Principe

On sépare tous les isotopes du radium, ainsi que les éléments actinides et lanthanides, des constituants de l'échantillon brut par coprécipitation avec le sulfate de plomb. Après avoir dissous ce dernier dans l'une des deux solutions suivantes: l'acide éthylènediamine-tétraacétique alcalin ou l'acide diéthylènetriamine penta-acétique alcalin, on sépare les isotopes du radium des autres éléments par coprécipitation avec le sulfate de baryum à un pH de 4,8. Le spectre alpha de cette source permet de faire le dosage du radium-226 sans ambiguïté, alors que les énergies du radium-223 et du radium-224 se chevauchent, produisant un pic composé. La contribution du radium-223 au pic composé est égale à celle du pic du polonium-215 à 7,38 MeV. Les demi-vies très courtes du radon-219 (4 s) et du polonium-215 (1,8 ms) assurent que le polonium-215 est en équilibre avec le radium-223.

5.1.2 Interférences

Il n'y a pas d'interférences provenant d'éléments ou d'isotopes dans cette méthode d'analyse du radium-226. Le principal problème possible réside dans la faible résolution spectrale qui peut se produire si le sulfate de baryum n'est pas distribué sur une couche mince et uniforme, ou si la masse de la source devient trop élevée. La perte de résolution conséquente peut entraîner un débordement de la queue de faible énergie du pic du radon-222 dans le pic du radium-226. Ceci ne peut évidemment se produire qu'après la croissance du radon-222. On peut réduire cet effet au minimum en faisant le comptage des échantillons le plus tôt possible après la préparation.

5.1.3 Appareillage

- Spectromètre alpha: détecteur à jonction de silicium diffusé ou à barrière de surface, préamplificateur, source de tension de polarisation, amplificateur linéaire et analyseur multicanal
- Appareil de comptage gamma: cristal de NaI, ensemble d'alimentation, analyseur d'amplitude
- Agitateur à tourbillon
- Seringues: jetables, d'une capacité de 3 ou de 5 mL
- Micropipettes: de 100 et 200 µL et de 1,0 mL, avec pointes jetables
- Centrifugeuse
- Support à filtre: conique, pour filtre de 25 mm, avec écran de support en acier inoxydable
- Membrane filtrante: en acétate de cellulose, d'un diamètre de 25 mm, pores de 0,2 µ
- Tubes à centrifuger: coniques, d'une capacité de 40 mL
- Disques de plastique: 25 mm de diamètre × 2 mm.

5.1.4 Réactifs

- Solution de baryum (1 mg de Ba par mL): Diluer 20 mL d'une solution de baryum 5 mg/mL avec de l'eau désionisée à concurrence de 100 mL
- Solution de sulfate de sodium (40 % P/V): Dissoudre 400 g de Na_2SO_4 anhydre dans de l'eau désionisée à concurrence de 1 L
- Solution de nitrate de plomb (3,2 %): Dissoudre 32 g de $Pb(NO_3)_2$ dans de l'eau désionisée et diluer à concurrence de 1 L
- Solution de lavage de sulfate de plomb: Dissoudre 50 g de K_2SO_4 dans 1 L de H_2SO_4 0,5 %
- Solutions alcalines de DTPA (0,2 M et 0,5 M): Dissoudre 38 g de NaOH dans 800 mL d'eau désionisée et ajouter, tout en agitant, 80 g d'acide diéthylènetriamine penta-acétique. Refroidir, ajuster le pH à 10,6 avec du NaOH 10 N et diluer avec de l'eau à concurrence de 1 L. Préparer 100 mL de DTPA alcaline 0,5 M en utilisant 9,5 g de NaOH et 20 g de DTPA
- Solution d'hydroxyde de sodium (10 N): Dissoudre 400 g de NaOH dans de l'eau désionisée à concurrence de 1 L
- Acide sulfurique (36 N): de qualité réactif
- Sulfate de potassium: anhydre, de qualité réactif
- Suspension d'ensemencement (0,125 mg/mL de Ba): Introduire dans un Erlenmeyer de 250 mL 11,3 mg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 10 mL d'une solution de bisulfate de sodium 70 % et une goutte d'acide perchlorique à 72 %. Évaporer la solution avec précaution au-dessus d'un chalumeau, en faisant tourner la solution d'un mouvement continu de façon à prévenir les soubresauts, jusqu'à ce que le sulfate de baryum soit dissous. Continuer ainsi en augmentant la température jusqu'à obtention d'une fusion de pyrosulfate, après que la majeure partie de l'excès d'acide sulfurique aura été chassée. Refroidir le flacon, en faisant rouler la masse fondue sur les parois de façon que le gâteau se dépose sur les parois le plus uniformément possible pour faciliter la dissolution subséquente. Refroidir le flacon et son contenu jusqu'à la tem-

pérature ambiante. Ajouter 25 mL de la solution de sulfate de sodium 40 % et 25 mL d'eau désionisée. Faire tourner d'un mouvement continu jusqu'à dissolution complète du gâteau. Pour obtenir la meilleure résolution de spectre alpha, préparer cette suspension le jour même de son utilisation. Cependant, pour la plupart des travaux pratiques, la suspension peut être utilisée presque indéfiniment. Agiter vigoureusement ou placer dans un bain ultrasonore pendant quelques minutes avant d'utiliser, si la suspension n'a pas été récemment préparée.

- Sulfate de sodium/acide acétique: Mélanger 50 mL de solution de sulfate de sodium 40 % avec 4 mL d'acide acétique glacial
- Solution étalon de radium-226 (4 Bq par mL): Diluer le radium-226 retraçable au NBS dans une solution de HCl 0,1 N
- Baryum-133: Voir chapitre 2.

5.1.5 Mode opératoire

1. Dans la solution échantillon préparée (Mode opératoire C, D ou F, Sections 2.5.3, 2.5.4 et 2.5.6 respectivement) et gardée à la température ambiante, injecter, tout en agitant vigoureusement, trois prélèvements de 1 mL de $Pb(NO_3)_2$ 3,2 %, à intervalles de 5 min. Ajouter, goutte à goutte, deux prélèvements supplémentaires de 1 mL. Continuer à agiter pendant 30 min. Pour un échantillon aqueux clair: transvaser 1 000 mL dans un becher de 1 500 mL; ajouter 1,0 mL de Ba-133 (et 1,0 mL de Th-234 si le dosage du thorium est requis), 20 mL de H_2SO_4 36 N et 40 g de K_2SO_4, et mélanger; injecter dans la solution, tout en agitant vigoureusement, cinq prélèvements de 1 mL de $Pb(NO_3)_2$ 3,2 %, à intervalles de 5 min; ajouter, goutte à goutte, deux prélèvements supplémentaires de 1 mL; continuer à agiter pendant 30 min.
2. Laisser reposer pendant 4 h ou plus. Décanter avec précaution la majeure partie du surnageant.
3. Faire tourner pour mettre le précipité en suspension et transvaser ce dernier dans un tube à centrifuger conique de 40 mL, à l'aide d'une solution de lavage de sulfate.
4. Centrifuger à 2 000 rpm pendant 10 min. Décanter le surnageant.
5. À l'aide d'une seringue jetable de 5 mL, l'extrémité étant tenue directement au-dessus du précipité compact, injecter, pour disperser ce dernier, 5 mL d'une solution de lavage de sulfate. Mélanger complètement à l'aide d'un agitateur à tourbillon et rincer les parois avec 2 mL de la solution de lavage de sulfate.
6. Centrifuger et décanter la solution de lavage.
7. Disperser le précipité en injectant 5 mL d'une solution alcaline de DTPA 0,2 M. Mélanger en utilisant un agitateur à tourbillon et chauffer dans un bain-marie jusqu'à dissolution du précipité. La solution ne devrait pas être trouble lorsqu'elle est examinée avec une lampe de poche dans une pièce sombre.
8. Si la solution est trouble et que le pH est inférieur à 9, ajouter une goutte de NaOH 10 N. Si la solution est trouble et que le pH est supérieur à 9, ajouter des prélèvements de 50 µL d'une solution alcaline de DTPA 0,5 M jusqu'à ce que la solution s'éclaircisse.
9. Refroidir dans un bain d'eau froide. Ajouter 0,1 mL de la solution de baryum 1 mg/mL.
10. À l'aide d'une seringue, injecter rapidement 3 mL de la solution de Na_2SO_4/acide acétique dans la solution. Ajouter immédiatement 0,2 mL de la suspension d'ensemencement provenant d'une micropipette et mélanger avec un agitateur à tourbillon. Le mélange deviendra immédiatement beaucoup plus trouble que la suspension d'ensemencement et atteindra sa turbidité maximale en deçà de 1 min. Laisser refroidir pendant 30 min.
    Remarque: On doit remplir la seringue et la micropipette à l'avance et les placer l'une à côté de l'autre sur un support de façon à pouvoir ajouter la suspension d'ensemencement en deçà de deux secondes après l'injection.
11. Mélanger le contenu du tube à centrifuger en utilisant l'agitateur à tourbillon. Verser le contenu sur une membrane filtrante de 25 mm, 0,2 µ et, avec 2 à 3 mL de solution de lavage de sulfate provenant d'un flacon-laveur, rincer l'intérieur du tube à centrifuger en tenant ce dernier dans la position inclinée pour verser. Rincer, avec un mouvement circulaire, les côtés du support à filtre, avec 2 à 3 mL de solution de lavage de sulfate juste au dessus du niveau aqueux du mélange précédent.
    Remarque: Recueillir le filtrat dans une éprouvette propre et le conserver pour le dosage du thorium, si nécessaire.
12. Coller la membrane filtrante sur un disque de plastique pour le dosage spectrométrique alpha du Ra-226 (on peut faire le dosage du Ra-223 et du Ra-224 indirectement en utilisant leurs descendants radioactifs de polonium) et le comptage gamma du traceur de Ba-133 pour la mesure du rendement (décrit au chapitre 4).
13. Placer la source échantillon dans le spectromètre alpha et noter le spectre de particules

alpha sur l'analyseur multicanal. Le spectre, qui dépend de l'épaisseur de la source, de l'activité des isotopes de radium présents et de l'âge de la source, devrait ressembler à celui de la figure 2. La figure 3 montre un spectre d'isotopes de radium obtenu à partir de résidus d'usine d'uranium d'Elliot Lake. On peut observer la présence des autres isotopes du radium, le Ra-224 et le Ra-223. Ce spectre est par conséquent plus complexe que celui du Ra-226 seul.

14. Faire le comptage pendant une période de temps suffisante de façon à empêcher que les statistiques de comptage ne deviennent une source d'erreur significative. Calculer le taux de comptage, R. Retirer l'échantillon du spectromètre alpha aussitôt que possible de façon à réduire au minimum la contamination du détecteur par le recul du Rn-222. On peut éliminer ce problème en équipant le spectromètre de régulateurs de pression et de tension (203).
15. Déterminer le taux de comptage gamma du Ba-133, R_t, de la source échantillon (décrit au chapitre 4).
16. Préparer une source d'étalonnage en plaçant une solution étalon de Ra-226 d'une activité connue, A_s(Bq), et 100 µL de solution de baryum dans un tube conique à centrifuger. Ajouter du Ba-133 d'une activité identique à celle du baryum utilisé pour les échantillons au stade de décomposition (voir chapitre 2) ou à l'étape 1 qui précède. Précipiter le baryum à l'état de sulfate, filtrer et préparer la source de la façon décrite aux étapes 1 à 12 ci-dessus.
17. Faire le comptage de la source d'étalonnage de radium dans le spectromètre alpha dans les mêmes conditions que celles établies pour la source échantillon. Noter le taux de comptage, r, du Ra-226.
18. Déterminer le taux de comptage gamma du Ba-133, r_t, de la source étalon (décrit au chapitre 4).
19. Préparer une source de réactif témoin de la même façon que pour la source d'étalonnage.
20. Faire le comptage de la source témoin dans le spectromètre alpha, dans les mêmes conditions que celles établies pour la source d'étalonnage. Noter le taux de comptage, b, du Ra-226.
21. Déterminer le taux de comptage gamma du Ba-133, b_t, de la source témoin (décrit au chapitre 4).

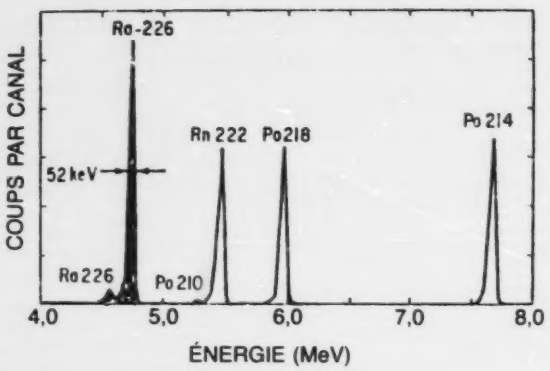


Fig. 2. – Spectre alpha du radium-226 et de ses descendants radioactifs dans le sulfate de baryum. Aire ombrée: obtenue immédiatement après la séparation; aire claire: descendants radioactifs après une période de croissance de 29 d (41).

5.1.6 Calculs

1. Calculer la constante d'étalonnage apparente par la formule:

$$F = \frac{r - b}{A_s}.$$

2. Calculer le coefficient de rendement chimique relatif, Y, la récupération de la source échantillon par rapport à la récupération de la source d'étalonnage, par la formule:

$$Y = \frac{R_t - b_t}{r_t - b_t}.$$

3. Calculer l'activité alpha du Ra-226 de l'échantillon, A (Bq/g), par la formule:

$$A = \frac{R - b}{F\,Y\,W}.$$

où:

W est la masse (en grammes) de l'échantillon solide tel qu'il était au départ. Dans le cas des échantillons liquides, W représente le volume (en litres).

4. Calculer la précision de comptage radiométrique, σA, de la mesure du Ra-226 par la formule:

$$\sigma A = A \times \left[\frac{(\sigma R)^2 + (\sigma b)^2}{(R - b)^2} + \frac{(\sigma r)^2 + (\sigma b)^2}{(r - b)^2} + \frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} \right]^{0,5}$$

où:

$$\frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} = \frac{(\sigma R_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(R_t - b_t)^2} + \frac{(\sigma r_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(r_t - b_t)^2}$$

et:

$$(\sigma y)^2 = y/t_y,$$

où le symbole y représente le taux de comptage approprié (R, b, r, R_t, b_t ou r_t) déterminé par le nombre de coups obtenus au cours de la période t_y.

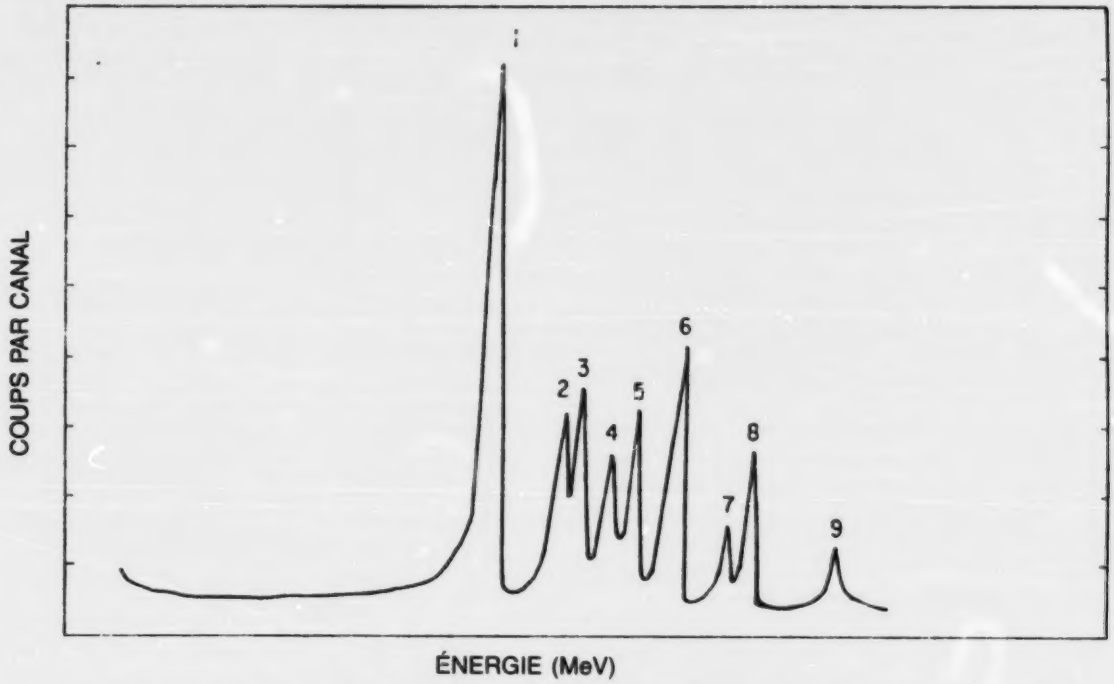


Fig. 3. – Spectre alpha typique des isotopes du radium présents dans les résidus d'usine d'uranium provenant d'Elliot Lake, en Ontario. Pic 1, Ra-226; pic 2, Rn-222; pic 3, Ra-223 et Ra-224; pic 4, Bi-212 et Po-218; pic 5, Rn-220 et Bi-211; pic 6, Po-216, Rn-219 et Bi-211; pic 7, Po-215; pic 8, Po-214; pic 9, Po-212.

5.1.7 Précision

Plusieurs facteurs influencent la précision globale des mesures de l'activité du radium-226 par spectroscopie alpha. Ces facteurs comprennent, en plus de la précision du comptage, l'homogénéité de l'échantillon, la reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans le spectromètre alpha, la précision des mesures de masse et de volume, les erreurs dans la mesure du temps et les erreurs dues au temps mort des instruments. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du radium-226 est faible (inférieure à 100 coups obtenus), la précision de comptage sera, de façon générale, le facteur contribuant le plus à la précision globale. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du radium-226 est élevée (supérieure à 10 000 coups obtenus), la contribution des statistiques de comptage sera négligeable. L'ordre de grandeur de la contribution des incertitudes opérationnelles devrait être évalué puis combiné avec la précision du comptage pour l'estimation de la précision globale rapportée de la mesure (voir Annexe A).

On a récemment envoyé quatre échantillons de résidus d'usine d'uranium à huit laboratoires canadiens aux fins d'analyse du radium-226. Les résultats obtenus (204) montrent que les échantillons analysés suivant la méthode de spectroscopie alpha ont donné dans le même laboratoire des écarts-types relatifs (ÉTR) moyens de 5 à 10 p. cent à un niveau d'activité de 3 à 10 Bq/g et de 2 p. cent à un niveau d'activité de 40 Bq/g. Les écarts-types relatifs entre laboratoires participants étaient du même ordre de grandeur.

5.2 MÉTHODE PAR L'ÉMANATION DU RADON

5.2.1 Principe

On sépare tous les isotopes du radium, ainsi que les éléments actinides et lanthanides, des constituants de l'échantillon brut par coprécipitation avec le sulfate de plomb. Après avoir dissous ce dernier dans l'une des deux solutions suivantes: l'acide éthylènediamine-tétraacétique alcalin ou l'acide diéthylènetriamine penta-acétique alcalin, on sépare les isotopes du radium des autres éléments par coprécipitation avec le sulfate de baryum à un pH de 4,8. On dissout le sulfate de baryum-radium une seconde fois dans une solution alcaline de EDTA et on le transvase dans un barboteur qui en dépouille le radon gazeux après une période de croissance appropriée. On fait passer le gaz dans une cellule de Lucas et on en fait le comptage dans un compteur à scintillateur.

5.2.2 Interférences

La seule interférence possible avec cette méthode est la présence du radium-224. Le radon-220, comme les autres descendants radioactifs du radium-224 (le polonium-216, le bismuth-212 et le polonium-212), est un émetteur de particules alpha. On peut éviter ces interférences en allouant une période de temps suffisante pour la décroissance du radon-220 et de ses descendants radioactifs, avant de faire le comptage. La présence du radon-222 dans le gaz extracteur entraînerait une erreur positive dans les résultats. C'est pourquoi on utilise des gaz vieillis comprimés.

5.2.3 Appareillage

- Détecteur à scintillations: muni d'un tube photomultiplicateur, d'une source de haute tension, d'un amplificateur, d'une minuterie et d'une échelle de comptage
- Agitateur à tourbillon
- Seringues: jetables, d'une capacité de 3 à 5 mL
- Micropipettes: de 100 µL, 200 µL et 1,0 mL avec pointes jetables
- Centrifugeuse
- Barboteurs de radon: d'une capacité de 25 mL comme le montre la figure 4
- Cellules de scintillation: d'une capacité de 100 mL.

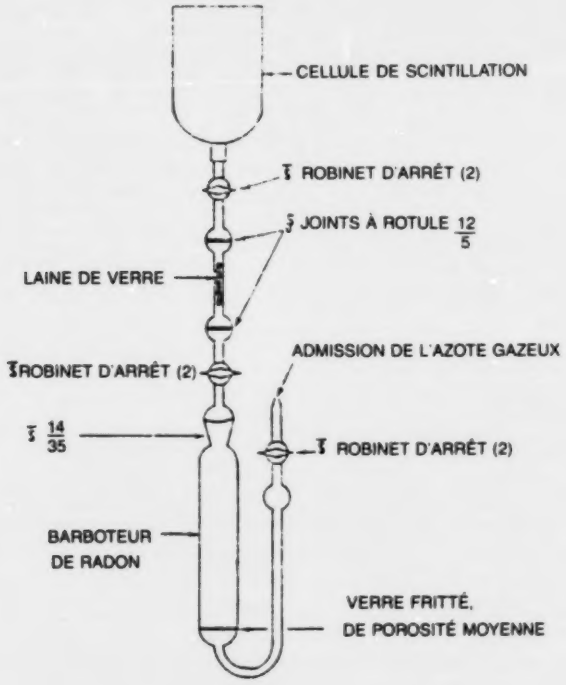


Fig. 4. – Appareil pour l'émanation du radon pour cellule de scintillation.

5.2.4 Réactifs

- Solution de baryum (5 mg de Ba par mL): Dissoudre 900 mg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 100 mL d'eau désionisée
- Solution de nitrate de plomb (3,2 %): Dissoudre 32 g de $Pb(NO_3)_2$ dans de l'eau désionisée et diluer à concurrence de 1 L
- Solution de lavage de sulfate de plomb: Dissoudre 50 g de K_2SO_4 dans 1 L de H_2SO_4 0,5 %
- Solution alcaline de DTPA (0,2 M): Dissoudre 38 g de NaOH dans 800 mL d'eau désionisée et ajouter, tout en agitant, 80 g d'acide diéthylènetriamine penta-acétique (DTPA). Refroidir, ajuster le pH à 10,6 avec du NaOH 10 N et diluer avec de l'eau à concurrence de 1 L
- Solution alcaline de DTPA (0,5 M): Dissoudre 9,5 g de NaOH dans 50 mL d'eau désionisée et ajouter, tout en agitant, 20 g de DTPA. Refroidir, ajuster le pH à 10,6 avec du NaOH 10 N et diluer avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 mL
- Solution d'hydroxyde de sodium (10 N): Dissoudre 400 g de NaOH dans de l'eau désionisée à concurrence de 1 L
- Acide sulfurique (36 N): de qualité réactif
- Sulfate de potassium: anhydre, de qualité réactif
- Sulfate de sodium/acide acétique: Mélanger 50 mL de solution de Na_2SO_4 40 % avec 4 mL d'acide acétique glacial
- Solution étalon de radium-226 (4 Bq/mL): Diluer le radium-226 pouvant être retrouvé par le NBS dans une solution de HCl 0,1 N
- Azote gazeux: vieilli pendant au moins 30 d.

5.2.5 Mode opératoire

1. Suivre les étapes 1 à 6 de la section 5.1.5 (Méthode de spectroscopie alpha pour le Ra-226).
2. Disperser le précipité en injectant 10 mL de solution alcaline de DTPA 0,2 M dans l'éprouvette. Mélanger en utilisant un agitateur à tourbillon et chauffer dans un bain-marie jusqu'à dissolution du précipité. Si la solution est trouble, ajouter quelques gouttes de NaOH 10 N.
3. Refroidir dans un bain d'eau froide et ajouter 1 mL de solution de baryum 5 mg/mL.
4. À l'aide d'une seringue, injecter rapidement 3 mL du mélange Na_2SO_4/acide acétique à la solution. Laisser refroidir pendant 30 min en agitant de temps en temps.
5. Centrifuger à 2 000 rpm pendant 10 min et décanter le surnageant (dans une éprouvette propre, pour le dosage du thorium si nécessaire).
6. Dissoudre le précipité de $BaSO_4$ avec 10 mL de la solution alcaline de DTPA 0,2 M, comme à l'étape 2 ci-dessus, et transvaser la solution dans un barboteur de radon à l'aide de 5 mL de DTPA.

7. Ouvrir les robinets d'admission et de sortie et "désémaner" la solution en faisant passer lentement l'azote vieilli 14 à 20 kPa (2 à 3 psi) à travers le barboteur pendant environ 10 min.
8. Fermer les robinets d'arrêt de l'admission et de la sortie et noter l'heure (T_1). Allouer 7 d pour que la croissance du Rn-222 atteigne 70 p. cent de son équilibre radioactif. On peut utiliser des périodes de croissance plus courtes, avec une réduction correspondante de la sensibilité.
9. À la fin de la période de croissance, relier au barboteur une cellule de scintillation dans laquelle on a fait le vide (à une pression inférieure à 100 μ). Ouvrir le robinet d'arrêt de la cellule et s'assurer qu'il n'y ait pas de fuite dans le montage. Ouvrir lentement le robinet d'arrêt de la sortie du barboteur, puis le fermer lorsqu'il ne se produit pratiquement plus de barbotage.
10. Ajuster la pression de l'azote gazeux de façon que le gaz circule sous une pression à peine supérieure à la pression atmosphérique. Relier le flexible au robinet d'arrêt de l'admission du barboteur et ouvrir lentement. Lorsque le robinet peut être ouvert complètement sans qu'il y ait un barbotage important, la pression du barboteur est égale à la pression atmosphérique.
11. Ouvrir lentement le robinet de la sortie et laisser barboter pendant 10 à 15 min. Vers la fin de la "désémanation", lorsque le barbotage tire à sa fin, la pression dans l'appareil se rapproche de la pression atmosphérique. Fermer le robinet d'arrêt de la cellule et noter l'heure (T_2), qui marque le début de la décroissance du Rn-222 et de la croissance de ses descendants radioactifs.
12. Ranger les cellules de scintillation pendant au moins 5 h de façon à assurer l'équilibre entre le Rn-222 et ses descendants radioactifs, et la désintégration des descendants du Rn-220. Faire le comptage des scintillations alpha en plaçant la cellule dans le compteur à scintillateur.
13. Étalonner chaque cellule de scintillation en répétant les étapes 6 à 12 ci-dessus, avec une solution de Ra-226 d'une activité connue, A_s(Bq). On devrait étalonner périodiquement chaque cellule de scintillation de façon à assurer le contrôle de la qualité des instruments.

5.2.6 Calculs

1. En utilisant les données obtenues à l'étape 13 de la section 5.2.5 ci-dessus, calculer la constante d'étalonnage, F, pour les instruments et les cellules, par la formule:

$$F = \frac{r'}{A_s(1 - e^{-\lambda t_3})\, e^{-\lambda t_4}}$$

où:

- r' = taux de comptage net, en cpm, pour l'étalon (corrigé pour le taux de comptage du bruit de fond des cellules)
- A_s = activité du Ra-226 étalon dans le barboteur (Bq)
- t_3 = période de croissance du Rn-222 (en heures)
- t_4 = temps de désintégration du Rn-222 (en heures) écoulé entre la désémanation et le comptage
- λ = constante de désintégration du Rn-222 (0,00755 h^{-1}).

2. En utilisant cette valeur de F et les données obtenues aux étapes 8 à 12 de la section 5.2.5 ci-dessus, calculer la concentration radioactive du Ra-226, A(Bq/L), par la formule:

$$A = \frac{R'}{FV} \times \frac{1}{[1 - e^{-\lambda t_a}]} \times \frac{1}{[e^{-\lambda t_b}]} - \frac{\lambda t_c}{[1 - e^{-\lambda t_c}]}$$

où:

- R' = taux de comptage net, en cpm, de l'échantillon (corrigé pour le taux de comptage du bruit de fond de la cellule)
- V = volume d'échantillon utilisé, en litres
- t_a = le temps écoulé (en jours) entre T_1 et T_2, et λ est la constante de désintégration du Rn-222 (0,181 d^{-1})
- t_b = l'intervalle de temps (en heures) entre T_2 et T_3, et λ est la constante de désintégration du Rn-222 (0,00755 h^{-1})
- t_c = le temps de comptage (en minutes), et λ est la constante de désintégration du Rn-222 (1,26 x 10^{-4} min^{-1}).

5.2.7 Précision

Cinq études (205) effectuées dans le but d'évaluer la précision de la méthode par l'émanation du radon pour la mesure du radium-226 ont donné une répétabilité relative moyenne dans le même laboratoire de 10 p. cent (écarts-types relatifs) et une reproductibilité relative entre laboratoires se situant entre 14 et 18 p. cent (ÉTR).

6. DOSAGE DU RADIUM-228

6.1 PRINCIPE

Étant donné que le radium-228 émet des particules bêta de très faible énergie (0,05 MeV maximum), il est impossible de le mesurer directement avec les systèmes de comptage bêta classiques. Par conséquent, on en fait le dosage indirectement par le comptage de son descendant radioactif, l'actinium-228, un émetteur bêta à haute énergie (2,2 MeV maximum). On isole d'abord les isotopes du radium sur du sulfate de baryum. Ensuite, après une période de croissance appropriée, on sépare l'actinium-228 des isotopes du radium par coprécipitation avec l'hydroxyde céreux (41,59).

6.2 INTERFÉRENCES

On a découvert que la présence de strontium-90 donnait une erreur systématique positive à cette méthode (206).

6.3 APPAREILLAGE

- Système de comptage bêta: appareil de comptage à faible mouvement propre (voir chapitre 3)
- Centrifugeuse
- Support à filtre: conique, pour filtre de 25 mm avec écran de support en acier inoxydable
- Membrane filtrante: en PVC ou PTFE, d'un diamètre de 25 mm, pores de 0,2 µ
- Tubes à centrifuger: coniques, d'une capacité de 40 mL
- Disques de plastique: 25 mm de diamètre × 2 mm
- Agitateur à tourbillon: à vitesse variable.

6.4 RÉACTIFS

- Solution de baryum (5 mg de Ba par mL): Dissoudre 900 mg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 100 mL d'eau désionisée
- Entraîneur de cérium (0,5 mg de Ce par mL): Dissoudre 310 mg de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dans 200 mL de HNO_3 0,1 N
- Solution de dihydrochlorure d'hydrazine (25 % P/V): Dissoudre 8,25 g de $N_2H_4 \cdot 2HCl$ dans de l'eau désionisée et compléter le volume à 25 mL
- Acide acétique/sulfate de sodium: Mélanger 50 mL d'une solution de Na_2SO_4 40 % avec 4 mL d'acide acétique glacial
- Solution étalon de radium-228 (4 Bq/mL): Préparer une solution qui contiendra 1 mg de Th par mL, par dissolution de nitrate ou d'oxyde de thorium (mis en bouteille avant 1940) en utilisant une fusion de KF/pyrosulfate (voir chapitre 2).

6.5 MODE OPÉRATOIRE

1. Suivre les étapes 1 à 5 de la section 5.2.5.
2. En tenant l'extrémité d'une seringue jetable directement sur le dessus du précipité de $BaSO_4$, injecter rapidement 5 mL de la solution de lavage au sulfate pour disperser le précipité. Mélanger avec un agitateur à tourbillon. Rincer les parois avec 2 mL de solution de lavage au sulfate.
3. Centrifuger et jeter le surnageant.
4. Ajouter 1 mL d'eau désionisée pour couvrir le précipité de $BaSO_4$. Sceller le tube avec une pellicule de plastique. Noter l'heure et allouer 30 h ou plus pour que la croissance de l'actinium-228 dépasse 96 p. cent de son équilibre radioactif.
5. À la fin de la période de croissance, ajouter 5 mL de solution alcaline 0,2 M DTPA. Mélanger et chauffer dans un bain-marie pour dissoudre le précipité.
6. Ajouter 1 mL d'entraîneur de cérium et mélanger à fond en utilisant un agitateur à tourbillon.
7. Ajouter 2 gouttes de dihydrochlorure d'hydrazine 25 % et 2,5 mL de NaOH 10 N. Mélanger à fond et chauffer dans un bain-marie pendant 10 min.
8. Refroidir dans un bain d'eau froide pendant 5 min. Filtrer le précipité d'hydroxyde céreux sur une membrane filtrante de 25 mm, 0,2 µ. Rincer deux fois avec des prélèvements de 5 mL d'éthanol 50 %.
9. Coller le filtre sur un disque de plastique de 25 mm. Faire sécher sous une lampe à chaleur et couvrir d'une feuille d'aluminium pour le comptage bêta de l'actinium-228.

   Remarque: La séparation de l'actinium-228 par coprécipitation avec l'hydroxyde céreux (étapes 7 à 9 ci-dessus) dure environ 30 min et en raison de la courte demi-vie de l'actinium-228 (6,13 h), les auteurs recommandent de préparer les échantillons un à la fois, juste avant le comptage bêta.
10. Placer la source échantillon dans le compteur bêta et noter le nombre total de coups bêta obtenus dans une période de temps appropriée. Calculer le taux de comptage, R.
11. Préparer une source d'étalonnage en plaçant une solution étalon de radium-228 d'une activité connue (en Bq), A_s, dans un tube conique à centrifuger, et exécuter les étapes 1 à 9 ci-dessus.

12. Compter la source d'étalonnage du radium (en réalité actinium-228) dans le compteur bêta pendant une période de temps appropriée. Calculer le taux de comptage, r.
13. Préparer une source témoin en opérant comme précédemment.
14. Compter la source témoin dans le compteur bêta en opérant dans les mêmes conditions que pour la source d'étalonnage. Noter le taux de comptage, b.

6.6 CALCULS

1. Calculer la constante d'étalonnage, F, par la formule:

$$F = \frac{r - b}{A_s} \times e^{0.113\Delta t}$$

où:

Δt est le temps écoulé (en heures) entre le moment de la précipitation avec $Ce(OH)_3$ et le moment du comptage.

2. Calculer la teneur en radium-228 de l'échantillon, A (Bq/g), par la formule:

$$A = \frac{R - b}{FW} \times e^{0.113\Delta t}$$

où:

W est la masse (en grammes) de l'échantillon solide qu'on a pris initialement pour la décomposition de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon liquide, W représente le volume (en litres) et les résultats sont exprimés en Bq/L.

3. Calculer la précision de comptage radiométrique, σA, de la mesure du radium-228 par la formule:

$$\sigma A = A \times \left[\frac{(\sigma R)^2 + (\sigma b)^2}{(R - b)^2} + \frac{(\sigma r)^2 + (\sigma b)^2}{(r - b)^2} \right]^{0.5}$$

où:

$$(\sigma y)^2 = y/t_y$$

où le symbole y représente le taux de comptage approprié (R, r ou b), déterminé à partir du nombre de coups obtenus au cours de la période t_y.

6.7 PRÉCISION

Plusieurs facteurs influencent la précision globale des mesures de l'activité du radium-228 par spectrométrie bêta. Ces facteurs comprennent la précision du comptage, l'homogénéité de l'échantillon, la reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans le spectromètre bêta, la précision des mesures de masse et de volume, les erreurs dans la mesure du temps et les erreurs dues au temps mort des appareils. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du radium-228 est faible (inférieure à 100 coups obtenus), la précision du comptage sera, de façon générale, le facteur contribuant le plus à la précision globale. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du radium-228 est élevée (supérieure à 10 000 coups obtenus), la contribution des statistiques de comptage sera négligeable. L'importance de la contribution des incertitudes opérationnelles devrait être établie puis combinée avec la précision du comptage lors de l'estimation de la précision globale rapportée de la mesure (voir Annexe A).

Une récente étude entre laboratoires (204), effectuée par plusieurs laboratoires canadiens utilisant des résidus d'usine d'uranium, montre que la répétabilité relative (moyenne des ÉTR dans un même laboratoire) de cette méthode est de 10 p. cent à un niveau de 1 Bq/g. Dans les cas où l'activité du radium-228 est faible, la source principale d'incertitude peut provenir des statistiques de comptage.

7. DOSAGE DU PLOMB-210

7.1 PRINCIPE

On fait le dosage du plomb-210 indirectement par la mesure de l'activité bêta de son descendant radioactif, le bismuth-210. On laisse croître le bismuth-210 pour une période minimum de 30 d, de façon qu'il puisse atteindre plus que 98 p. cent de son équilibre radioactif. Ensuite, on le sépare du plomb-210 par extraction par solvant en utilisant une solution de diéthylammonium diéthyldithiocarbamate 0,1 % dans du chloroforme. Par la suite, on fait précipiter le bismuth-210 à l'état d'oxychlorure de bismuth, BiOCl. Après avoir alloué 5 h ou plus pour la décroissance d'autres isotopes du bismuth de courte période, on fait le dosage du bismuth-210 à l'aide d'un compteur bêta (91). On détermine sa récupération chimique en mesurant l'activité du traceur isotopique, le bismuth-207 (59).

7.2 INTERFÉRENCES

On peut éviter l'influence du bismuth-212 (dont la demi-vie est de 60 min) provenant de la famille radioactive du thorium-232 en laissant reposer l'échantillon au moins 5 h entre la précipitation et le comptage.

7.3 APPAREILLAGE

- Appareil de comptage bêta à faible mouvement propre (voir chapitre 3)
- Appareil de comptage gamma: cristal de NaI, ensemble d'alimentation, analyseur multicanal
- Agitateur magnétique: à six positions, muni d'un seul régulateur à vitesse
- Plaque chauffante à température variable, d'une surface de 40 cm × 80 cm recouverte de Téflon
- Agitateur à tourbillon: à vitesse variable
- Support à filtre: conique, avec écran de support en acier inoxydable pour filtre de 25 mm
- Membrane filtrante: en acétate de cellulose, d'un diamètre de 25 mm, pores de 0,45 μ
- Pipettes: en polythène, jetables, d'une capacité de 4 mL
- Disques de plastique: 25 mm de diamètre x 2 mm.

7.4 RÉACTIFS

- Solution de DDTC (0,1 %): Dissoudre 1,0 g de diéthylammonium diéthyldithiocarbamate dans 1 mL de chloroforme; préparer quotidiennement
- Entraîneur de bismuth (5 mg par mL): Dissoudre 5,80 g de $Bi(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ dans HCl 2 N et diluer à concurrence de 500 mL
- Acide ascorbique: de qualité réactif
- Acide nitrique (16 N): de qualité réactif
- Hydroxyde d'ammonium (7 N): de qualité réactif
- Solution étalon de plomb-210 (4 Bq/mL): Diluer le plomb-210 pouvant être retrouvé par le NBS dans du HCl 0,1 N.

7.5 MODE OPÉRATOIRE

1. Placer un agitateur recouvert de Téflon dans la solution échantillon de HCl 2 N préparée aux modes opératoires B, E ou F du chapitre 2 (Sections 2.5.2, 2.5.5 et 2.5.6 respectivement).
2. Ajouter assez d'acide ascorbique de façon à réduire tout ion ferrique présent dans l'échantillon et ajouter 500 mg en excès.
3. Ajouter 10 mL de DDTC 0,1 % dans du chloroforme à la solution échantillon de 100 mL (ou 20 mL à une solution échantillon de 500 mL). Recouvrir d'un verre de montre.

   ATTENTION: Les manipulations et l'évaporation du chloroforme (étapes 3 à 8) devraient être exécutées sous une hotte bien ventilée.

4. Agiter vigoureusement avec l'agitateur magnétique pendant 1 min. Noter l'heure, qui sera le début de la décroissance du bismuth-210.

   Remarque: Régler la vitesse de l'agitateur à l'avance pour obtenir un mélange complet des deux phases.

5. Allouer 3 à 5 min pour la séparation des phases et, à l'aide d'une pipette de polythène jetable, transvaser l'extrait de DDTC dans un becher de 100 mL.
6. Répéter l'extraction au DDTC deux autres fois et ajouter les extraits dans le becher. Le dernier extrait devrait être incolore. S'il ne l'est pas, répéter l'extraction jusqu'à ce que l'extrait soit clair.

   Remarque: En utilisant un agitateur magnétique à six positions, il est possible d'extraire 6 échantillons en moins de 80 min, et en utilisant 2 agitateurs, il est possible d'en extraire 12 en moins de 2 h.

7. Évaporer jusqu'à siccité l'extrait combiné sur une plaque chauffante dont la température est réglée à 60–65°C.
8. Ajouter 5 mL de HNO_3 16 N, recouvrir d'un verre de montre et faire digérer jusqu'à ce que l'extrait combiné devienne clair. Retirer le verre de montre et dessécher jusqu'à l'obtention d'un volume de 2 mL. Refroidir jusqu'à la température ambiante.
9. Rincer les parois avec 2 à 3 mL d'eau désionisée, faire tourbillonner pour mélanger et transvaser dans un tube à centrifuger de 40 mL à l'aide d'eau (jusqu'à 5 mL).

10. Ajouter 1,0 mL d'entraîneur de bismuth. En agitant avec un agitateur à tourbillon, ajouter du NH_4OH 7 N jusqu'à ce que la solution devienne trouble (le pH devrait être de 8).
11. Chauffer dans un bain-marie pendant 15 min et mélanger le contenu à l'aide d'un agitateur à tourbillon toutes les 3 à 4 min.
12. Retirer du bain-marie et refroidir dans un bain d'eau froide.
13. Centrifuger, décanter le surnageant et renverser le tube à centrifuger sur une pièce de tissu propre pour égoutter.
14. Rincer les parois avec 1 mL de HCl 3 N chaud et mélanger avec un agitateur à tourbillon pour dissoudre le précipité.
15. Ajouter 30 à 35 mL d'eau désionisée. Une fine suspension de BiOCl, blanche et d'un éclat soyeux, apparaît. Chauffer dans un bain-marie à 80°C.

    Remarque: Si l'oxydation au HNO_3 exécutée à l'étape 8 ci-dessus est incomplète, le précipité de BiOCl sera jaunâtre et très granuleux.
16. Filtrer le BiOCl sur une membrane filtrante de 0,45 µ. Rincer deux fois avec des portions de 5 mL d'eau chaude.
17. Coller le filtre sur un disque de plastique, faire sécher sous une lampe à rayons infrarouges et recouvrir d'une feuille d'aluminium. Allouer 10 h pour la décroissance des autres isotopes de courte période du bismuth, tels que le Bi-211, le Bi-212 et le Bi-214.
18. Placer la source échantillon dans le compteur bêta et déterminer le taux de comptage, R, du Bi-210. Calculer le temps écoulé entre la première extraction au DDTC et le point milieu de la mesure, t (en heures).
19. Placer la source échantillon dans le spectromètre gamma et déterminer le taux de comptage, R_t, du Bi-207 (voir chapitre 4).
20. Préparer une source d'étalonnage en faisant des prélèvements des solutions étalons de Pb-210 et de Bi-207, et en exécutant les étapes 2 à 17 ci-dessus. Employer le même prélèvement de Bi-207 utilisé pour l'échantillon au stade de décomposition (voir chapitre 2).
21. Placer la source d'étalonnage dans le compteur bêta et déterminer le taux de comptage, r, du Bi-210. Calculer le temps écoulé entre la première extraction au DDTC et le point milieu de la mesure, t_2 (en heures).
22. Placer la source d'étalonnage dans le spectromètre gamma et déterminer le taux de comptage, r_t, du Bi-207 (voir chapitre 4).
23. Préparer une source de réactif témoin en opérant comme pour la source d'étalonnage.
24. Déterminer le taux de comptage bêta, b, du Bi-210 et le taux de comptage gamma, b_t, du Bi-207 pour la source témoin (voir chapitre 4).

7.6 CALCULS

1. Calculer la constante apparente d'étalonnage, F, par la formule:

$$F = \frac{r - b}{A_s} \times e^{0.00576t_2}$$

où A_s est l'activité du prélèvement de la solution étalon de Pb-210 et t_2 le temps écoulé, en heures, entre la première extraction au DDTC et le point milieu de la mesure bêta.

2. Calculer le rendement chimique de la source échantillon par rapport à celui de la source d'étalonnage par la formule:

$$Y = \frac{R_t - b_t}{r_t - b_t}$$

3. Calculer l'activité du Pb-210 de l'échantillon, A (Bq/g), par la formule:

$$A = \frac{R - b}{Y\,F\,W} \times e^{0.00576t}$$

où:

W est la masse (en grammes) de l'échantillon solide pris initialement pour la décomposition de l'échantillon et t est le temps écoulé, en heures, entre la première extraction au DDTC et le point milieu de la mesure bêta. Dans le cas d'échantillons liquides, W représente le volume.

4. Calculer la précision de comptage radiométrique, σA, de la mesure du Pb-210 par la formule:

$$\sigma A = A \times \left[\frac{(\sigma R)^2 + (\sigma b)^2}{(R - b)^2} + \frac{(\sigma r)^2 + (\sigma b)^2}{(r - b)^2} + \frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} \right]^{0.5}$$

où:

$$\frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} = \frac{(\sigma R_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(R_t - b_t)^2} + \frac{(\sigma r_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(r_t - b_t)^2}$$

et:

$$(\sigma y)^2 = y/t_y$$

où le symbole y représente le taux de comptage approprié (R, b, r, R_t, b_t ou r_t) déterminé à partir du nombre de coups obtenus au cours de la période t_y.

7.7 PRÉCISION

Plusieurs facteurs influencent la précision globale des mesures de l'activité du plomb-210. Ces facteurs comprennent, en plus de la précision du comptage, l'homogénéité de l'échantillon, la reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans le spectromètre bêta, la précision des mesures de masse et de volume, les erreurs dans la mesure du temps et les erreurs dues au temps mort des instruments. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du plomb-210 est faible (inférieure à 100 coups obtenus), la précision du comptage sera, de façon générale, le facteur contribuant le plus à la précision globale. Pour les échantillons dans lesquels l'activité du plomb-210 est élevée (supérieure à 10 000 coups obtenus), la contribution des statistiques de comptage sera négligeable. L'importance de la contribution des incertitudes opérationnelles devrait être évaluée puis combinée avec la précision du comptage pour l'estimation de la précision globale rapportée de la mesure (voir Annexe A).

On a récemment envoyé quatre échantillons de résidus d'usine d'uranium à huit laboratoires canadiens aux fins d'analyse du plomb-210. Les résultats obtenus (204) montrent que les échantillons analysés suivant la méthode décrite dans ce chapitre donnent des répétabilités moyennes relatives dans un même laboratoire de 5 à 10 p. cent (ÉTR) à des niveaux d'activité de 3 à 10 Bq/g et de 2 p. cent à un niveau d'activité de 40 Bq/g. Les reproductibilités chez les laboratoires participants (les ÉTR des valeurs moyennes de laboratoire) étaient du même ordre que les répétabilités.

8. DOSAGE DU THORIUM TOTAL PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

8.1 PRINCIPE

Plusieurs cations réagissent avec l'arsénazo-III, acide bis(0-arsono phénylazo)-2,7 dihydroxy-1,8 naphtalène disulfonique-3,6, sel disodique pour former des complexes de couleurs stables (135 à 137). La grande stabilité de ces complexes rend possible le dosage spectrophotométrique des cations dans des milieux fortement acides et en présence d'anions formant des complexes tels que le phosphate, le sulfate, le fluorure, l'éthylènediamine téta-acétate et autres (135 à 137,207,208).

On sépare le thorium, ainsi que d'autres éléments plurivalents de rayon ionique supérieur à 1,0 unité atomique en solution, d'autres cations par coprécipitation avec le sulfate de plomb. On dissout le sulfate de plomb dans une solution de di-éthylènetriamine penta-acétate, après quoi on fait l'extraction du thorium dans l'acide bis(éthylhexyl-2) phosphorique. Finalement, on ramène par extraction le thorium en solution aqueuse d'acide oxalique pour le dosage spectrophotométrique avec l'arsénazo-III (59).

Le complexe thorium-arsénazo-III se forme dans un milieu de HCl 3 N. La longueur d'onde de l'absorbance maximale est de 665 nm.

8.2 INTERFÉRENCES

Il n'y a pas d'interférences.

8.3 APPAREILLAGE

- Spectrophotomètre: avec cellules d'absorption de 10 mm et de 50 mm
- Agitateur automatique: à mouvement alternatif et à vitesse variable
- Agitateur à tourbillon: à vitesse variable
- Flacons: en polypropylène, de 100 mL, avec bouchon vissé
- Éprouvettes volumétriques: jaugées à 25 mL et 50 mL
- Tubes à culture: jetables, 150 mm × 20 mm
- Pipettes: Pasteur, en verre, et en polypropylène, jetables.

8.4 RÉACTIFS

- Solution étalon de thorium (100 mg/L): Dissoudre 207 mg de $Th(NO_3)_4$ dans du HCl 0,1 N et diluer à concurrence d'un litre
- HDEHP (5 % V/V, lavé au préalable): Diluer 50 mL d'acide bis(éthylhexyl-2) phosphorique avec du n-heptane à concurrence de 950 mL. Laver deux fois, pendant 1 min chaque fois, avec des portions de 200 mL d'un mélange de quantités égales de di-ammonium de citrate et d'hydroxyde d'ammonium concentré, et répéter avec des portions de 200 mL de HNO_3 4 M. Juste avant d'utiliser, laver avec une portion de HNO_3 4 M égale à la moitié du volume pendant une minute (6)
- Nitrate d'aluminium (2 M): Dissoudre 750 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans 450 mL d'eau désionisée et 50 mL de HNO_3 16 N en chauffant. Filtrer la solution, sous vide, à travers deux filtres en fibre de verre. Diluer à concurrence d'un litre
- Peroxyde d'hydrogène (30 %): de qualité réactif
- Solution d'acide oxalique (0,4 M): Dissoudre 36 g d'acide oxalique avec de l'eau désionisée à concurrence d'un litre
- Arsénazo-III (0,1 %): Dissoudre 1 g d'arsénazo-III dans 1 L d'eau désionisée
- Toluène: de qualité réactif
- Acide nitrique (16 N): de qualité réactif.

8.5 MODE OPÉRATOIRE

1. Dans un flacon de polypropylène de 100 mL, introduire la solution de DTPA-$PbSO_4$ (suivre les étapes 1 à 8 de la section 5.1.5) ou la solution d'acide acétique-DTPA, après en avoir extrait le $BaSO_4$ (étape 11 de la section 5.1.5), et diluer avec de l'eau désionisée à concurrence de 25 mL.
2. Ajouter 10 mL de HNO_3 16 N, 5 mL de $Al(NO_3)_3$ 2 M et 1 mL de H_2O_2 30 %, serrer le bouchon, agiter vigoureusement pendant 20 s, desserrer le bouchon et laisser reposer pendant 10 min.
3. Ajouter au mélange 10 mL de HDEHP 5 % déjà lavé, serrer le bouchon, placer le flacon horizontalement dans un agitateur automatique à mouvement alternatif et laisser brasser vigoureusement (d'une extrémité à l'autre) pendant 15 min.
4. Ouvrir le bouchon avec précaution pour relâcher la pression, vider le contenu dans une éprouvette de 150 mm x 20 mm et allouer 10 min pour la séparation des phases.
5. Éliminer, par siphonage, la couche aqueuse inférieure en utilisant une pipette de verre Pasteur reliée à un aspirateur.

Remarque: La pipette devrait être reliée par un tube de caoutchouc à un flacon de sûreté, relié lui-même à l'aspirateur. En pliant le tube de caoutchouc à 2,5 cm à partir du dessus de la pipette et en surveillant la pression exercée sur la portion pliée, on peut régler ou couper la circulation du liquide siphonné. Cette séparation de phases s'exécute beaucoup plus proprement et facilement qu'avec un entonnoir à décantation. Cette méthode est particulièrement pratique quand il s'agit de faire la séparation de petits volumes de solution, comme ce sera le cas dans les étapes suivantes.

6. Ajouter 10 mL de HNO_3 4 N et 0,5 mL de H_2O_2 30 % à la phase organique. Mélanger vigoureusement pendant 30 s en utilisant un agitateur à tourbillon et allouer 5 min pour la séparation des phases. Éliminer, par siphonage, la couche aqueuse et la rejeter.
7. Répéter l'étape 6 avec 10 mL de HNO_3 4 N seulement.
8. Ajouter 10 mL de toluène et 6 mL d'acide oxalique 0,4 M à la phase organique. Mélanger vigoureusement pendant 2 min en utilisant un agitateur à tourbillon et allouer 5 min pour la séparation des phases.

   Remarque: La formation d'un fin précipité blanc indique la présence d'au moins 1,5 mg de Th-232 dans le prélèvement d'échantillon. Dans un tel cas, réduire à au moins 1/20 le volume de l'échantillon ou diluer le DTPA-$PbSO_4$ et en faire un prélèvement.
9. À l'aide d'une pipette jetable, retirer l'extrait d'acide oxalique inférieur et l'introduire dans une éprouvette volumétrique de 25 mL.
10. Répéter l'extraction avec 6 mL d'acide oxalique 0,4 M et combiner les extraits.
11. Ajouter 6 mL de HCl 12 N et 0,5 mL de solution d'arsénazo-III 0,1 % à l'extrait d'acide oxalique et diluer avec de l'eau désionisée à concurrence de 25 mL.
12. Déterminer l'absorbance de l'extrait dilué dans un spectrophotomètre à 665 nm, après l'avoir réglé au niveau d'absorbance zéro avec un réactif témoin.
13. Répéter toutes ces opérations pour les solutions étalons de thorium, contenant de 1 à 25 µg, et porter sur un graphique l'absorbance en fonction de la quantité de thorium exprimée en microgrammes. On pourra lire directement sur le graphique la quantité de thorium total présent dans un prélèvement d'échantillon, ou la calculer à partir de la formule de régression pour la courbe d'étalonnage.

8.6 CALCULS

On peut calculer la quantité de thorium présent dans l'échantillon par la formule:

$$Th, = \frac{R_u - R_b}{R_s - R_b} \times Q_s$$

où:

R_b = lecture d'absorbance moyenne du réactif témoin

R_s = lecture d'absorbance moyenne de la solution étalon

R_u = lecture d'absorbance moyenne de l'échantillon

Q_s = thorium dans l'échantillon étalon, en microgrammes.

On peut calculer la quantité de thorium présent dans l'échantillon original, exprimée en microgrammes par gramme ou en microgrammes par millilitre, lorsqu'on utilise les coefficients de dilution, de concentration et d'extraction appropriés.

8.7 PRÉCISION

La précision est de ±5 p. cent. La limite de détection est de 0,05 µg.

9. DOSAGE DES ISOTOPES DU THORIUM PAR SPECTROSCOPIE ALPHA

9.1 PRINCIPE

En général, on fait par spectroscopie alpha le dosage des isotopes du thorium, isotopes naturels émetteurs alpha (le thorium-227, le thorium-228, le thorium-230 et le thorium-232). Si on mesure le thorium-227 en présence du thorium-228 ou du thorium-230, on doit enregistrer le spectre alpha immédiatement après avoir préparé la source, sinon le pic du thorium-227 risque d'être influencé directement par la croissance des descendants radioactifs du thorium-228. On isole d'abord les isotopes du thorium par séparations chimiques et ensuite, on en fait la coprécipitation avec 50 µg d'entraîneur de cérium à partir d'une solution de EDTA fortement alcaline. On filtre le précipité sur une membrane filtrante résistante aux alcalis afin d'obtenir la source pour la spectroscopie alpha (59,60). Dans certaines conditions, la résolution observée se rapproche de celle qui a été obtenue par électrodéposition sur disque en acier inoxydable poli (35).

On peut déterminer la récupération chimique avec un traceur de thorium-234 qu'on ajoute lors de la dissolution de l'échantillon (Voir chapitre 2). Des récupérations apparentes supérieures à 100 p. cent peuvent se produire si l'échantillon contient une grande quantité d'uranium-238, le parent du thorium-234 (demi-vie de 24 d).

9.2 INTERFÉRENCES

Dans cette méthode, les isotopes du thorium sont isolés de tout autre élément. Par conséquent, les seules interférences existantes sont des interférences spectrales. Avec une source alpha mince, la résolution des spectres obtenus est élevée et les interférences sont normalement inexistantes. L'épaisseur de la source augmente avec une augmentation de la quantité de thorium-232 au delà de 50 µg. Avec les sources épaisses, la résolution est faible et il y a de l'auto-absorption. On peut corriger ces effets à l'aide d'une simulation par ordinateur (196).

9.3 APPAREILLAGE

- Spectromètre alpha: muni d'un détecteur à jonction de silicium diffusé ou à barrière de surface, d'un préamplificateur, d'une source de tension de polarisation, d'un amplificateur linéaire et d'un analyseur multicanal
- Compteur bêta: appareil de comptage bêta à faible mouvement propre (voir chapitre 3)
- Support à filtre: conique, avec écran de support en acier inoxydable pour filtre de 25 mm
- Membrane filtrante: en PVC ou PTFE, d'un diamètre de 25 mm, pores de 0,1 µ
- Agitateur à tourbillon: à vitesse variable
- Disques de plastique: 25 mm de diamètre x 2 mm.

9.4 RÉACTIFS

- Solution étalon de thorium-228 (4 Bq/mL): Diluer le thorium-228, pouvant être retrouvé par le NBS, dans du HCl 0,1 N
- Solution alcaline de EDTA (0,05 M): Dissoudre 9,31 g d'acide éthylènediamine tétra-acétique, sel disodique dihydraté, dans 400 mL d'eau désionisée et 4,5 mL de NaOH 10 N. Ajuster le pH à 10,6 avec le NaOH 10 N et diluer la solution à concurrence de 500 mL
- Solution d'entraîneur de cérium (0,5 mg de Ce par mL): Dissoudre 310 mg de Ce $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dans 200 mL de HNO_3 0,1 N. En suivant les étapes 5 à 13 ci-dessous, préparer une source témoin d'hydroxyde de cérium. Déterminer le spectre de particules alpha. Si le thorium-232 et ses descendants radioactifs sont présents, purifier l'entraîneur en suivant les étapes des modes opératoires publiés (6,209).

9.5 MODE OPÉRATOIRE

1. Suivre les étapes 1 à 10 du mode opératoire pour faire le dosage du thorium total par spectrophotométrie, (section 8.5) à une exception près: introduire les extraits d'acide oxalique dans un becher de 50 mL.
2. Ajouter 5 mL de HNO_3 15 N et 2 mL de $HC10_4$ 70 %, recouvrir d'un verre de montre et faire digérer à 100°C jusqu'à ce que la solution devienne claire.
3. Enlever le verre de montre et évaporer seulement jusqu'à siccité. Refroidir le becher et son contenu.
4. Chauffer et agiter pour dissoudre le résidu dans 5 mL de HCl 1 N. Refroidir.
5. Introduire dans un tube à centrifuger de 40 mL, rincer le becher avec 6 mL de EDTA 0,05 M et ajouter cette solution dans le tube à centrifuger.
6. Ajouter 100 µL de solution d'entraîneur de cérium et mélanger complètement en utilisant un agitateur à tourbillon.
7. Ajouter 2 gouttes de dihydrochlorure d'hydrazine 25 % et 2,5 mL de NaOH 10 N. Mélanger complètement en utilisant un agitateur à tourbillon et chauffer dans un bain-marie

pendant 10 min. On pourra observer une opalescence laiteuse, à peine visible.

8. Refroidir dans un bain d'eau froide pendant 10 min.
9. Placer une membrane filtrante d'un diamètre de 25 mm, pores de 0,1 µ, sur un support à filtre avec écran de support en acier inoxydable.
10. Mélanger complètement le contenu du tube à centrifuger en utilisant un agitateur à tourbillon et verser dans le support à filtre.
11. Rincer les parois du tube à centrifuger avec 5 mL de NaOH 1 N. Mélanger et ajouter dans le support à filtre une fois l'échantillon filtré.
12. Laver le tube à centrifuger, le support à filtre et le précipité avec trois portions de 5 mL d'éthanol 80 %.
13. Retirer le filtre avec précaution. Le coller à un disque de plastique et sécher sous une lampe à rayons infrarouges à une distance de 10 cm.
14. Placer la source échantillon dans le spectromètre alpha et noter le spectre des particules alpha sur l'analyseur multicanal. Le spectre, qui dépend de l'épaisseur et de l'âge de la source et de l'activité des isotopes du thorium présents, devrait ressembler à celui de la figure 5. Celle-ci représente un spectre alpha typique des isotopes du thorium pour des résidus d'usine d'uranium d'Elliot Lake.
15. Après une période de comptage appropriée, noter le nombre total de coups enregistrés sous les pics du Th-232, du Th-230 et du Th-228. Calculer leur taux de comptage respectif, R_2, R_0 et R_8 en coups par minute.
16. Déterminer le taux de comptage bêta, R_t, pour le Th-234 présent dans la source échantillon.
17. Préparer une source d'étalonnage en introduisant dans un tube à centrifuger un prélèvement exact de la solution étalon de Th-228, A_s, et un prélèvement de la solution étalon de Th-234,

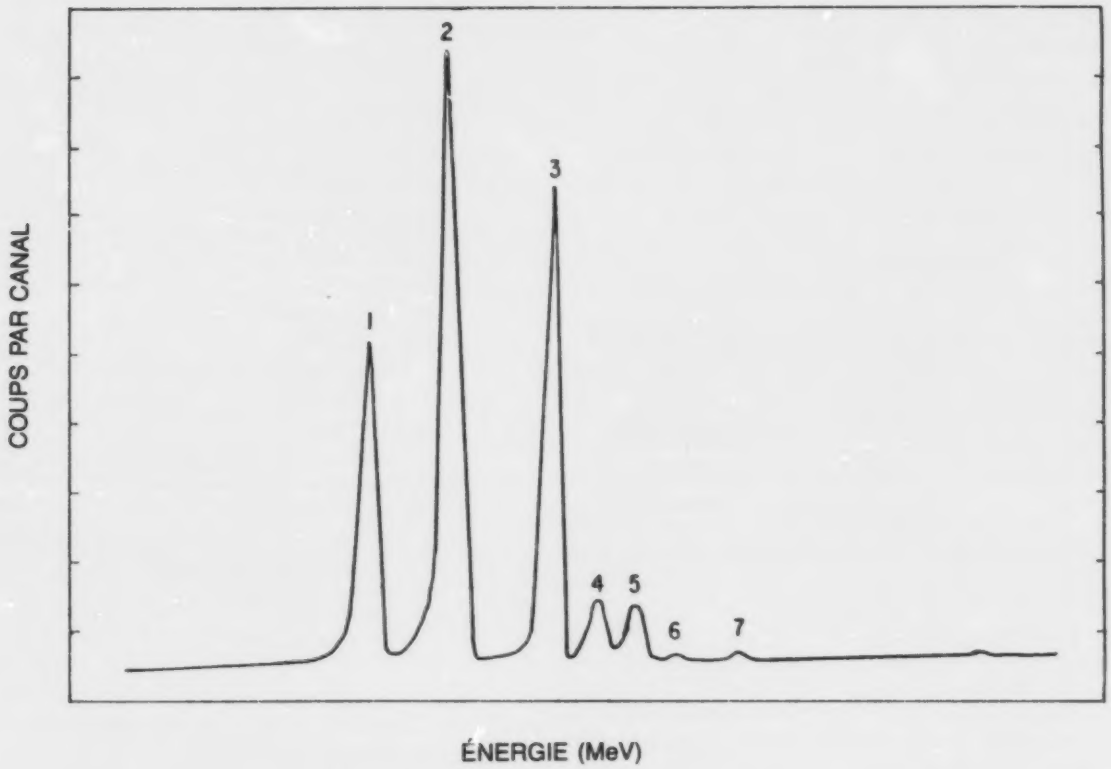


Fig. 5 – Spectre alpha typique des isotopes du thorium présents dans les résidus d'usine d'uranium d'Elliot Lake, en Ontario. Pic 1, Th-232; pic 2, Th-230; pic 3, Th-228; pic 4, Ra-224; pic 5, Th-227; pic 6, Rn-220; pic 7, Po-216.

identique à celui utilisé avec les échantillons au stade de décomposition (Voir chapitre 2). Suivre les étapes radiochimiques 1 à 13 ci-dessus.

18. Placer la source d'étalonnage dans le spectromètre alpha et, dans les mêmes conditions que celles établies pour le comptage de la source échantillon, noter le taux de comptage, r, pour le pic du Th-228.
19. Déterminer le taux de comptage bêta pour le Th-234 de la source d'étalonnage, r_t,
20. Préparer une source témoin pour faire le dosage du fond de rayonnement en répétant les étapes 1 à 13 ci-dessus et en utilisant des réactifs seulement.
21. Placer la source témoin dans le spectromètre alpha et, dans les mêmes conditions que celles établies pour le comptage de la source échantillon, enregistrer les taux de comptage du fond de rayonnement, b_2, b_0 et b_8, pour le Th-232, le Th-230 et le Th-228 respectivement.
22. Déterminer le taux de comptage bêta du fond de rayonnement du Th-234, b_t, en utilisant la source témoin.

9.6 CALCULS

1. Calculer la constante d'étalonnage apparente, F, par la formule:

$$F = \frac{r - b_8}{A_s}$$

2. Calculer le rendement chimique, Y, de la source échantillon par rapport à celui de la source d'étalonnage par la formule:

$$Y = \frac{R_t - b_t}{r_t - b_t}$$

3. Calculer les activités du Th-232, du Th-230 et du Th-228, A_2, A_0 et A_8 (Bq/g) de l'échantillon respectivement, par les formules:

$$A_2 = \frac{R_2 - b_2}{FWY}$$

$$A_0 = \frac{R_0 - b_0}{FWY}$$

$$A_8 = \frac{R_8 - b_8}{FWY}$$

où:

W est la masse (en grammes) de l'échantillon solide pris initialement pour la décomposition de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons liquides, W représente le volume (en litres).

4. Calculer les précisions de comptage radiométriques, σA_i (i = 2,0,8), des mesures des isotopes du thorium, par la formule:

$$\sigma A_i = A_i \times \left[\frac{(\sigma R_i)^2 + (\sigma b_i)^2}{(R_i - b_i)^2} + \frac{(\sigma r)^2 + (\sigma b_8)^2}{(r - b_8)^2} + \frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} \right]^{0.5}$$

où:

$$\frac{(\sigma Y)^2}{Y^2} = \frac{(\sigma R_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(R_t - b_t)^2} + \frac{(\sigma r_t)^2 + (\sigma b_t)^2}{(r_t - b_t)^2}$$

et:

$$(\sigma y)^2 = y/t_y$$

où le symbole y représente le taux de comptage approprié (R_i, b_i, r, b_8, R_t, b_t ou r_t), déterminé par le nombre de coups mesurés au cours de la période t_y.

9.7 PRÉCISION

Plusieurs facteurs influencent la précision globale des mesures de l'activité des isotopes du thorium par spectroscopie alpha. Ces facteurs comprennent, en plus de la précision du comptage, l'homogénéité de l'échantillon, la reproductibilité du positionnement de l'échantillon dans le spectromètre alpha, la précision des mesures de masse et de volume, les erreurs dans la mesure du temps et les erreurs dues au temps mort des instruments. Pour les échantillons dans lesquels l'activité de chaque isotope du thorium est faible (inférieure à 100 coups obtenus), la précision de comptage sera, de façon générale, le facteur contribuant le plus à la précision globale. Pour les échantillons dans lesquels l'activité de chaque isotope du thorium est élevée (supérieure à 10 000 coups obtenus), la contribution des statistiques de comptage sera négligeable. L'importance de la contribution des incertitudes opérationnelles devrait être évaluée puis combinée avec la précision du comptage pour l'estimation de la précision globale rapportée de la mesure (Voir Annexe A).

On a récemment envoyé quatre échantillons de résidus d'usine d'uranium à huit laboratoires canadiens aux fins d'analyse des isotopes du thorium. Les résultats obtenus (204) montrent que les échantillons analysés suivant la méthode décrite dans ce chapitre donnent des répétabilités moyennes relatives dans le même laboratoire (ÉTR) de 6 à 10 p. cent à des niveaux d'activité de 0,2 à 10 Bq/g et de 1 p. cent à des niveaux d'activité de 40 Bq/g. Les reproductibilités (ÉTR entre laboratoires) parmi les laboratoires participants étaient du même ordre.

10. DOSAGE DU RADON-222

10.1 PRINCIPE

Il existe beaucoup de techniques applicables au dosage du radon-222 dans l'atmosphère (104-128). Pour les besoins de ce manuel, on a choisi la méthode d'intégration sur la durée comme étant la plus appropriée, parce que c'est une méthode relativement simple et peu coûteuse (119). C'est une technique qui comprend l'échantillonnage atmosphérique du radon pendant une période de 48 h et son emmagasinage simultané en sacs de mylar étanches au radon (en vente dans le commerce), son transfert sur du charbon refroidi et finalement, le comptage gamma de ses descendants radioactifs, une fois que l'équilibre radioactif séculaire a été atteint. L'activité ainsi déterminée dépend de la teneur de l'atmosphère en radon-222 au cours de la période d'échantillonnage de 48 h. On peut prévoir une marge d'erreur maximale de ±15 p. cent due au calcul des moyennes.

10.2 INTERFÉRENCES

Pas d'éléments ou d'isotopes radioactifs.

10.3 APPAREILLAGE

- Pompe d'aquarium: d'un débit d'environ 3 L/min et munie d'un robinet à aiguille permettant de régler le débit de 0 à 125 mL/min
- Accumulateur au plomb: 12 volts, d'une capacité de 70 A.h
- Inverseur de puissance
- Sacs d'échantillon en mylar: d'une capacité de 40 L (étanches au radon)
- Petit entonnoir
- Tube de caoutchouc: de 2 m, de 3 mm de diamètre intérieur
- Filtre à air: membrane filtrante en acétate de cellulose
- Cylindre gradué: 10 mL
- Détecteur gamma au NaI (blindé de plomb)
- Analyseur multicanal
- Bloc d'alimentation pour détecteur
- Charbon granulé
- Fibre d'acrylique imprégnée de MnO_2
- Bain de neige carbonique et d'acétone
- Piège éliminateur contenant des filaments de cuivre
- Colonne desséchante
- Chlorure de calcium anhydre
- Air vieilli
- Tube desséchant.

10.4 RÉACTIFS

Solution de radium-226: standard NBS.

10.5 (A) MODE OPÉRATOIRE POUR L'ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL

1. Monter l'appareil comme le montre la figure 6 et régler le robinet à aiguille pour obtenir un débit, G, d'environ 10 mL/min. Calibrer le débit par déplacement d'eau dans un cylindre gradué renversé pendant une période de temps donnée. Répéter plusieurs fois. Voir Remarque 1.
2. Préparer un tube d'étalonnage de Rn-222 étalon par adsorption du Ra-226 d'une activité connue, environ 2 000 Bq (60 nCi), sur de la fibre acrylique imprégnée de dioxyde de manganèse. Ce dernier est reconnu comme une substance qui retient fortement le radium mais qui laisse émaner librement le radon (21 à 24). Dessécher la fibre contenant le radium dans un four à 110°C et la placer avec précaution dans un tube desséchant. Avant de commencer les mesures d'étalonnage, il faut absolument balayer le radon produit par désintégration du tube d'étalonnage. Voir Remarque 2.
3. Retirer l'entonnoir d'échantillonnage et relier le tube d'étalonnage à la canalisation de l'échantillon.
4. Relier l'air vieilli au tube d'étalonnage et mettre en marche la pompe de débit connu. Noter l'heure et la date (T_1). Faire passer l'air vieilli à travers le tube d'étalonnage pendant exactement t min à 10 mL/min et noter l'heure et la date $T_1 + t$, soit T_2. Débrancher le tube d'étalonnage de la canalisation de l'échantillon et faire l'échantillonnage de l'air vieilli seulement, pendant une période d'environ 48 h.
5. Après une période d'échantillonnage de 48 h, arrêter la pompe et noter l'heure et la date (T_3). Voir Remarque 3.
6. Faire passer, aussitôt que possible, le gaz du sac collecteur de mylar dans le piège de charbon refroidi à −76°C dans un bain de neige carbonique et d'acétone en utilisant la pompe d'aquarium. Régler le robinet à aiguille pour obtenir un débit de 200 mL/min pour cette manipulation qui devrait durer environ 20 min. Voir Remarque 4.
7. Retirer le charbon du piège et le placer dans un contenant scellé approprié pour la mesure des rayons gamma. Ajouter du charbon frais dans le piège.

8. Allouer 3 h pour que l'équilibre radioactif entre le radon et ses descendants radioactifs soit atteint. Placer le charbon à la position de comptage sur le détecteur de rayons gamma blindé de plomb. Régler l'analyseur multicanal pour qu'il puisse accepter des énergies de 0,15 à 1,5 MeV parmi lesquelles se trouveront les pics d'intérêt du Pb-214 (à 0,295 MeV et 0,352 MeV) et du Bi-214 (à 0,609 MeV).
9. Faire le comptage du charbon pendant 2 h et noter la date et l'heure du début du comptage (T_4). Exprimer le résultat, r, en coups par minute.
10. Répéter les étapes 4 à 9, mais n'utiliser que de l'air vieilli comme échantillon pour obtenir un système témoin, b.
11. Faire la correction des erreurs dues à la désintégration du Rn-222 entre T_2 et T_4 et à la contribution du fond de rayonnement, par la formule:

$$r^{corr} = (r - b)\, e^{0.181\Delta t}$$

où:

Δt est le temps écoulé, en jours, à partir du moment de l'échantillonnage jusqu'au moment de l'analyse ($T_4 - T_2$).

12. Calculer l'activité totale, A_s, en Bq, emmagasinée dans le sac en mylar, par la formule:

$$A_s = A_{Ra}\,(1 - e^{-kt})$$

où A_{Ra} représente l'activité du Ra-226 adsorbé dans la fibre d'acrylique, k la constante de désintégration du Rn-222 égale à $1{,}25 \times 10^{-4}$ min^{-1} et t la durée T_2 et T_1 exprimée en minutes. Par exemple, si du Ra-226 étalon d'une activité de 2 444 Bq est adsorbé sur le support de fibre d'acrylique et de dioxyde de manganèse et que l'air vieilli le traverse pendant 3 min, l'activité totale du Rn-222 emmagasiné dans le sac de collecte sera

$$2\,444\,(1 - e^{-3 \times 1.25 \times 10^{-4}}) = 0{,}91 \text{ Bq.}$$

13. Répéter les étapes 3 à 11 de l'étalonnage trois autres fois pour 2t, 3t et 4t min.
14. Préparer un tableau mettant en relation l'activité du Rn-222 emmagasiné et le taux de comptage corrigé, r^{corr}.
15. Déterminer le facteur moyen d'étalonnage, F, et sa précision par analyse de régression linéaire. Remarquer que F (taux de comptage/unité d'activité) se réfère à une activité dans le sac d'échantillonnage à la fin de la période de collecte.

(B) MODE OPÉRATOIRE POUR LA COLLECTE ET LA MESURE DE L'ÉCHANTILLON ATMOSPHÉRIQUE

16. Pour faire l'échantillonnage de l'atmosphère, utiliser l'appareil montré à la figure 6 et décrit à l'étape 1 ci-dessus.

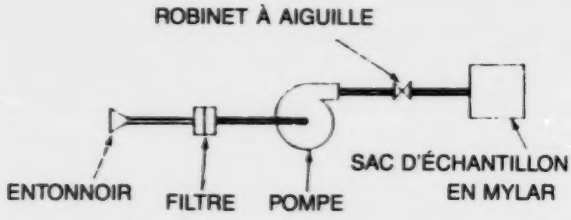


Fig. 6 – Schéma de l'appareil servant à l'échantillonnage du radon par intégration sur la durée.

17. Placer le tube d'échantillonnage à la position d'échantillonnage désirée, en prenant soin de s'assurer que la pompe, la pile et les sacs d'échantillonnage soient protégés des intempéries.
18. Commencer l'échantillonnage atmosphérique avec un débit d'étalonnage, G, de 10 mL/min, et noter l'heure et la date, T_5.
19. Après environ 48 h, arrêter l'échantillonnage et noter l'heure et la date, T_6.

    Retourner les sacs collecteurs au laboratoire et faire passer, aussitôt que possible, le gaz dans le charbon refroidi, comme décrit à l'étape 6 ci-dessus. Retirer le charbon du piège, le placer dans un contenant scellé approprié, allouer 3 h pour la croissance des descendants radioactifs et commencer le comptage comme décrit aux étapes 8 et 9. Noter l'heure du début du comptage, T_7. Voir Remarque 3.

10.6 CALCULS

1. Corriger le taux de comptage observé, R, pour les erreurs dues à la désintégration du Rn-222 et la contribution du fond de rayonnement, par la formule:

$$R^{corr} = (R - b)\, e^{0.181\Delta t}$$

où:

Δt = temps écoulé, en jours, à partir du moment de l'échantillonnage jusqu'au moment de l'analyse ($T_7 - T_6$).

2. Calculer la teneur de l'atmosphère en Rn-222, A(Bq/L), par la formule:

$$A = \frac{kR^{corr}}{FG\,(1 - e^{-.181\Delta t_2})}$$

où:

- k = 0,125 (la constante de désintégration du Rn en $min^{-1} \times 1\,000$)
- F = la constante d'étalonnage exprimée en unités de taux de comptage gamma/Bq
- G = le débit connu, en mL/min
- Δt_2 = la période d'échantillonnage exprimée en jours ($T_6 - T_5$)

10.7 PRÉCISION

La précision de la mesure est influencée par la reproductibilité de l'échantillonnage et par les statistiques de comptage, particulièrement dans le cas d'échantillons de radon d'une activité faible. On peut dériver une estimation de la précision de l'étalonnage, du mode opératoire d'échantillonnage et des mesures à partir des statistiques de la régression adaptées aux données. De plus, la concentration de radon dans l'atmosphère pouvant être dynamique, la reproductibilité de la mesure peut être influencée par les variations d'activité pendant la période d'échantillonnage. On prend pour acquis, lorsqu'on fait la correction des erreurs introduites par la désintégration, que le taux d'échantillonnage est constant, mais les résultats indiquent des variations de concentration pendant l'échantillonnage. Dans le cas de variations extrêmes, l'erreur introduite par l'approximation est, en général, inférieure à 15 p. cent (119).

REMARQUES

1. Pour empêcher l'introduction de gouttes de pluie dans le tube d'échantillonnage et la saturation du filtre d'acétate de cellulose qui pourrait s'ensuivre, on peut relier un entonnoir au tube d'échantillonnage.

2. Il est nécessaire de balayer complètement le tube d'étalonnage de son contenu en radon accru par désintégration immédiatement avant d'entreprendre l'étape 3, ce qui peut se faire en faisant passer l'air vieilli à travers le tube à un débit de 200 mL/min pendant 10 min.

3. Pendant l'échantillonnage atmosphérique sur le terrain, cette étape serait la dernière avant de retourner l'échantillon au laboratoire. Cependant, pour des raisons d'étalonnage, on prend pour acquis que la plupart des mesures seront faites en laboratoire.

4. Il serait plus prudent d'utiliser le piège éliminateur refroidi dans la glace et le tube desséchant de chlorure de calcium pour la canalisation si l'échantillonnage atmosphérique se fait dans des conditions d'humidité, de façon à prévenir la saturation en eau du charbon. On place le piège et le tube desséchant entre le sac de mylar et le piège de charbon. Cependant, on doit vérifier le fonctionnement de ces deux dispositifs dessicateurs avec l'étalon pour s'assurer que l'extraction du radon ne se fait pas dans l'appareil avant le piège au charbon.

11. DOSAGE DU RADON-222, DU RADON-220 ET DU RADON-219

11.1 PRINCIPE

Cette méthode est fondée sur une publication de Perdue et al. (128) qui décrit la mesure simultanée des trois isotopes du radon (le radon-222, le radon-220 et le radon-219) par la technique de spectrométrie alpha. Il s'agit, en fait, de la méthode modifiée des cellules de Lucas à deux filtres, décrite par Thomas et Le Clare (210). L'air passe dans l'appareil, d'abord à travers le premier filtre qui laisse passer les isotopes du radon, mais retient ses descendants radioactifs. Il y a d'abord croissance des descendants du radon avant que l'air n'atteigne le second filtre où les descendants sont recueillis. On peut ensuite mesurer le spectre alpha des descendants radioactifs du radon à l'aide du détecteur à barrière de surface placé à moins de 5 mm du second filtre. On peut calculer la concentration des isotopes du radon en entrant le taux de comptage de leurs descendants radioactifs dans un programme informatisé approprié (128). En utilisant cette méthode, on élimine les erreurs qui pourraient se présenter avec la méthode de comptage brut, dans laquelle on suppose que tous les coups des descendants radioactifs ne proviennent que du radon-222.

Normalement, la concentration du radon-219 ne représente qu'une petite fraction de celle du radon-222 et ce, à cause de la faible activité de la série de l'uranium-235 comparée à celle de la série de l'uranium-238 (teneur isotopique naturelle d'environ 5 p. cent) et aussi, à cause de la courte demi-vie du radon-219 (4 s). Seuls les atomes produits à la surface des solides pourront diffuser dans l'air ambiant avant de se désintégrer. Dans certaines conditions, les parents (de longue période) du radon-219, notamment le protactinium-231 et l'actinium-227, peuvent se concentrer à la surface des particules de résidus. Ceci entraînerait une augmentation plus importante du pourcentage de radon-219 par rapport au radon-222 que celui qui serait obtenu si les parents du radon étaient distribués uniformément à travers chaque particule. On a observé de telles anomalies dans les résidus du dépôt Nordic provenant de la région d'Elliot Lake (211).

11.2 INTERFÉRENCES

Il n'y a pas d'éléments radioactifs qui interfèrent.

11.3 APPAREILLAGE

- Filtres à air: membranes filtrantes en acétate de cellulose
- Pompe à air: motorisée, à débit constant
- Débitmètre: étalonné à l'aide d'un appareil de vérification par voie humide
- Détecteur à barrière de surface: 450 mm²
- Source d'énergie de polarisation
- Analyseur multicanal.

11.4 RÉACTIF

- Source d'hélium.

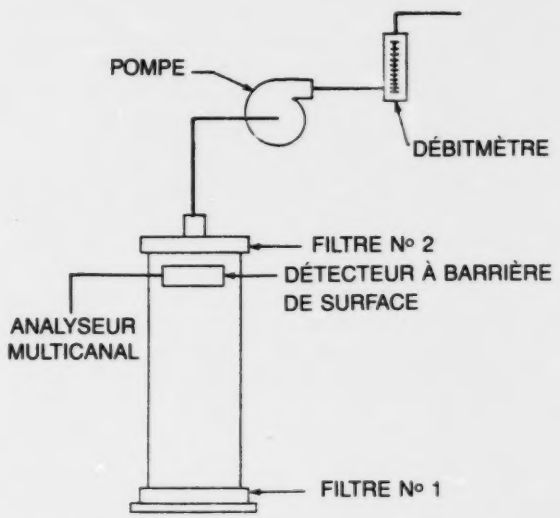


Fig. 7 – Schéma de l'appareil à deux filtres servant à mesurer les isotopes du radon sur le terrain.

11.5 MODE OPÉRATOIRE

1. L'appareillage est monté comme le montre la figure 7. L'air est tiré à travers le filtre à un débit d'environ 12 L/min. Le filtre nº 1, placé à l'admission de l'échantillon, sert à empêcher le dépôt de poussière sur le filtre nº 2 et à extraire les descendants radioactifs atmosphériques du radon. On peut régler le débit avec un débitmètre. Un détecteur à barrière de surface est placé à moins de 5 mm du filtre nº 2.
2. La durée de l'échantillonnage dépend des niveaux d'activité relatifs des isotopes du radon. Étant donné que le Pb-211, le descendant radioactif du Rn-219 qui a la plus longue période, a une demi-vie de 36,1 min, et que le Pb-212, le descendant radioactif de longue période du Rn-220, a une demi-vie de 10,6 h, une période d'échantillonnage de 1 h devrait suffire.
3. À la fin de la période d'échantillonnage, balayer avec de l'hélium la chambre contenant le détecteur à barrière de surface.

4. Faire le comptage de l'activité des descendants radioactifs du radon recueillis sur le filtre, pendant 10 min, en commençant 2 min après la fin de la période d'échantillonnage. Le spectre qui apparaîtra sur l'analyseur multicanal devrait ressembler à celui de la figure 8. La résolution dépendra de la qualité du balayage à l'hélium et du degré de pénétration des descendants radioactifs dans la surface du filtre.
5. On détermine le taux de comptage dans chacune des quatre zones d'énergie:
   a) 5,20 à 6,16 MeV (Bi-212, Po-218);
   b) 6,16 à 6,75 MeV (Bi-211);
   c) 6,75 à 8,10 MeV (Po-214, Po-215);
   d) 8,10 à 9,50 MeV (Po-212).
6. Refaire le comptage pendant 15 min, en commençant 15 min après la fin de la période d'échantillonnage.
7. Effectuer un dernier comptage, en commençant environ 300 min après la fin de l'échantillonnage.
8. Ces trois mesures permettent de calculer l'activité du Pb-211 et Bi-211 (descendants radioactifs du Rn-219), du Po-218, Pb-214 et Bi-214 (descendants radioactifs du Rn-222) et du Po-212 (descendant radioactif du Rn-220).

11.6 CALCULS

1. On peut calculer l'activité du Rn-222, du Rn-220 et du Rn-219 en utilisant le nombre de coups obtenus dans chaque zone suivant les formules décrites par Kerr (212) et par Perdue et al. (128).
2. Pour connaître la concentration de descendants radioactifs atmosphériques du radon dans l'air échantillonné, on doit retirer le filtre n° 1.
3. En résumé, les renseignements expérimentaux requis pour faire ces calculs sont:
   - l'heure du début de l'échantillonnage atmosphérique;
   - le taux d'échantillonnage;
   - l'efficacité du détecteur;
   - le nombre de coups pour les zones a, b, c et d (étape 5 ci-dessus) pour les trois périodes d'échantillonnage;
   - l'heure au début et à la fin de chaque intervalle de comptage.
4. Le programme explique le chevauchement des énergies du Bi-212 et du Po-218 dans la zone a, mais on peut soustraire le nombre de coups du Bi-212 car il est environ 0,56 fois le nombre de coups dans la zone d. On fait une correction pour l'erreur introduite par le chevauchement de l'énergie du Bi-211 de la zone b sur celle de la zone a.

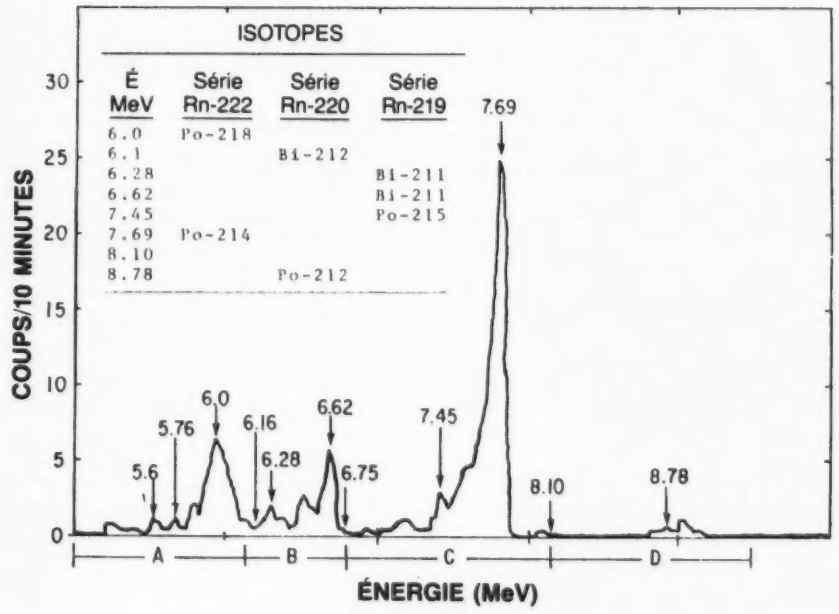


Fig. 8 – Spectre alpha du radon, obtenu avec l'appareil à deux filtres. La présence du Rn-222, du Rn-220 et du Rn-219 y est indiquée et les différentes énergies identifiées (124).

12. DOSAGE DE L'URANIUM

On décrit dans cette section deux méthodes très sensibles pour faire le dosage de l'uranium. La première, la méthode fluorométrique, requiert l'utilisation d'un fluoromètre (151-160). La seconde, la méthode spectrophotométrique au bromo-PADAP, requiert l'utilisation d'un spectrophotomètre (148,159).

12.1 MÉTHODE FLUOROMÉTRIQUE

12.1.1 Principe

L'uranium fondu avec le fluorure de sodium produit une fluorescence bleu-vert brillante lorsqu'il est exposé à la lumière ultraviolette. Cette technique est caractéristique de l'uranium lorsque la longueur d'onde d'excitation est de 365 nm. L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la quantité d'uranium présent.

12.1.2 Interférences

Plusieurs cations interfèrent en réduisant l'intensité de la fluorescence de l'uranium. Parmi ces cations on retrouve: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, W, Pt, Au, Hg, Pb, La, Th, Ce, Pr et Nd. D'autres cations produisent des influences nuisibles en augmentant la fluorescence de l'uranium, malgré le fait qu'ils ne peuvent pas, d'eux-mêmes, entrer en fluorescence dans les produits phosphorescents fluorés. Parmi ces cations on retrouve: Ca, Mg, V, Be, Mo, Nb et Sb. On peut éliminer ces interférences par la dilution ou par l'extraction du nitrate d'uranyle en acétate d'éthyle ou en méthylisobutylcétone comme le décrit en détail Donaldson (159).

12.1.3 Appareillage

- Fluoromètre
- Creusets à fusion: en platine ou platine rhodié; la grandeur et la forme varient selon le fluoromètre
- Plateaux pour creusets à fusion: bloc d'aluminium avec trous pour placer les creusets à fusion
- Brûleur à fusion: en vente dans le commerce et pouvant dégager une chaleur de 1 000°C
- Lampe thermique à rayons infrarouges
- Micropipette: de 100 µL avec pointes jetables
- Macropipette: de 5 à 10 mL avec pointes jetables
- Flacons d'extraction: tube à centrifuger en polyéthylène, de 40 mL avec un bouchon vissé
- Agitateur à tourbillon: à vitesse variable.

12.1.4 Réactifs

- Solution étalon d'uranium (100 µg/mL): Dissoudre 117,9 mg de U_3O_8 pur dans 20 mL de HNO_3 16 N en chauffant. Refroidir et diluer avec l'eau désionisée à concurrence de 1 L
- Solution de nitrate d'aluminium (2 g/mL): Dissoudre 2 kg de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans l'eau désionisée et diluer à concurrence de 1 L
- Pastilles de fondant (0,6 g): faites de 98 % de fluorure de sodium et de 2 % de fluorure de lithium
- Acétate d'éthyle: de qualité réactif
- Acide fluorhydrique (50 %): de qualité réactif
- Acide nitrique (16 N): de qualité réactif
- Acide perchlorique (70 %): de qualité réactif.

12.1.5 Préparation

12.1.5.1 Eau

Il faut concentrer les échantillons dans lesquels la concentration d'uranium est inférieure à la limite de détection (50 ppb). Pour une concentration de 10:1, introduire 100 mL dans un becher de téflon TFE de 150 mL, ajouter 5 mL de HNO_3 16 N et 5 mL de HF 50 % et évaporer jusqu'à siccité. Refroidir, ajouter 5 mL de HNO_3 20 % pour dissoudre le résidu et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 10 mL. Rincer le becher avec 2 à 3 mL d'eau désionisée, ajouter dans la fiole et compléter le volume.

12.1.5.2 Résidus, terres, sédiments, cendres biologiques et filtres à air

Faire digérer un prélèvement (0,1 à 0,5 g) de l'échantillon solide ou d'un filtre à air de 47 mm dans un becher téflon TFE de 150 mL muni d'un couvercle, avec 5 mL de HNO_3 16 N, 5 mL de HF 50 % et 5 mL de $HC10_4$ 70 % sous une chaleur faible jusqu'à éclaircissement. Retirer le couvercle et évaporer presque jusqu'à siccité. Refroidir. Ajouter 5 mL de HNO_3 25 % et faire bouillir pendant quelques minutes. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 25 mL et compléter le volume avec de l'eau désionisée.

ATTENTION: L'acide perchlorique est un acide oxydant très fort et doit être manipulé avec beaucoup de précautions. Toute évaporation doit se faire sous une hotte pour acide perchlorique. (Détails à la section 2.5.6, mode opératoire F.)

12.1.5.3 Généralités

Pour faire un dosage direct, commencer à l'étape 4. Pour la méthode d'extraction, commencer à l'étape 1.

1. Introduire 10 mL de solution de $Al(NO_3)_3$ dans un tube à centrifuger de 40 mL avec bouchon vissé. Ajouter un prélèvement (jusqu'à 1,0 mL) de solution échantillon et 10 mL d'acétate d'éthyle.
2. Visser solidement le bouchon sur le tube et mélanger complètement pendant une minute en utilisant un agitateur à tourbillon.

3. Laisser reposer pour permettre aux deux phases de se séparer.
4. Placer une pastille de fondant dans chaque creuset à fusion en platine.
5. À l'aide d'une micropipette, placer deux prélèvements de 100 µL d'extrait de solution échantillon ou d'extrait d'acétate d'éthyle sur chacune de deux pastilles de fondant et faire sécher sous une lampe thermique à rayons infrarouges.
6. Préparer, en double, les échantillons, les témoins et les étalons.
7. Placer les creusets à fusion sur le brûleur à fusion et faire fondre pendant 30 s à 400°C et 2,5 min à 1 000°C. Refroidir pendant 15 min. (Ces périodes de temps sont importantes.)
8. Mesurer la fluorescence en suivant les instructions fournies par le fabricant du fluoromètre.

Remarque: Séparer les creusets en platine pour les niveaux d'uranium élevé, moyen et faible. Après chaque usage, laver chaque creuset avec de l'eau chaude, faire fondre avec 0,5 g de pyrosulfate de potassium, refroidir et dissoudre le fondant dans de l'eau chaude. Ranger les creusets dans du HNO_3 1 N et les rincer avec de l'eau désionisée avant de s'en servir.

12.1.6 Calculs

On exprime la quantité d'uranium, U, présent dans les pastilles d'échantillons en nanogrammes par 100 µL et on la calcule par la formule:

$$U = \frac{R_s - R_b}{R_u - R_b} \times Q_u$$

où:

R_b = lecture moyenne des témoins (en double)

R_s = lecture moyenne des échantillons (en double)

R_u = lecture moyenne des étalons d'uranium (en double)

Q_u = quantité d'étalon d'uranium dans la pastille, en ng

On peut calculer la concentration d'uranium dans les échantillons initiaux lorsqu'on utilise les coefficients appropriés de dilution, de concentration et d'extraction.

12.1.7 Précision

La précision est de ±15 p. cent pour la mesure directe et un peu plus faible pour la méthode d'extraction à cause des manipulations supplémentaires.

12.2 MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE AU BROMO-PADAP

12.2.1 Principe

La réaction de l'uranium avec le bromo-PADAP (bromo-5 pyridylazo-2)-2-diéthylamino-5 phénol) produit un complexe de couleur dont on peut faire le dosage par spectrophotométrie. Le complexe prend naissance dans un mélange d'éthanol et d'eau à un pH de 7,6, et en présence d'une solution complexante contenant de l'acide, (1,2-cyclohexylène dinitrilo) tétra-acétique (CyDTA), du sulfosalicylate et du fluorure. La longueur d'onde de l'absorbance maximale est de 578 nm. Un extrait de l'oxyde de tri-n-octylphosphine (OTOP) dans le cyclohexane peut être dosé directement pour l'uranium. Dans ce cas, le complexe de couleur donne une absorbance maximale à une longueur d'onde de 574 nm et à un pH de 8,35.

12.2.2 Interférences

Plusieurs cations interfèrent en formant un complexe avec le bromo-PADAP. Cependant, la plupart de ces influences sont éliminées en présence de la solution complexante faite de CyDTA, de sulfosalicylate et de fluorure qui agit comme agent de blocage. Les cations qui ont des influences importantes (Fe, Ce, Th, V, Zr) sont éliminés au cours de l'extraction au OTOP dans le cyclohexane. Il est préférable que les anions tels que les sulfates et les chlorures soient absents, étant donné qu'ils peuvent favoriser l'extraction de certains cations qui interfèrent. Le phosphate, jusqu'à 500 mg, n'a pas d'effet sur l'extraction de l'uranium. Par conséquent, cette méthode est particulièrement appropriée pour des échantillons à haute teneur en phosphates tels que les minerais de phosphates.

12.2.3 Appareillage

- Spectrophotomètre: avec cellules d'absorption de 10 mm et de 50 mm
- Éprouvettes volumétriques: jaugées à 25 mL et à 50 mL
- Agitateur à tourbillon
- Éprouvettes jetables: 25 mm × 160 mm.

12.2.4 Réactifs

- Solution étalon d'uranium (100 µg/mL): Voir la méthode fluorométrique (Section 12.1.4)
- Bromo-PADAP (0,05 %): Dissoudre 250 mg de bromo-PADAP dans 500 mL d'éthanol
- Solution complexante: Ajouter 25 g de CyDTA, 5 g de NaF et 65 g d'acide sulfosalicylique à 800 mL d'eau désionisée. Ajuster le pH à 7,85 avec du NaOH 10 N et diluer à concurrence d'un litre

- Solution complexante diluée: Diluer une partie de la solution complexante avec un volume égal d'eau désionisée et ajuster le pH à 8,35 avec du NaOH 10 N
- Solution tampon (pH de 7,85): Dissoudre 149 g de triéthanolamine dans 800 mL d'eau, ajuster le pH à 7,85 avec de l'acide perchlorique et laisser reposer pendant la nuit. Réajuster le pH si nécessaire et diluer à concurrence d'un litre
- Solution tampon (pH de 8,35): Procéder comme précédemment, mais ajuster le pH à 8,35
- Solution de OTOP (0,1 M): Dissoudre 19,3 g d'oxyde de tri-n-octylphosphine dans 500 mL de cyclohexane
- Solution de fluorure de sodium (2 % P/V): Dissoudre 2,0 g de NaF dans 100 mL d'eau désionisée
- Acide ascorbique (5 % P/V): Dissoudre 5,0 g d'acide ascorbique dans 100 mL d'eau désionisée.

12.2.5. Mode opératoire

12.2.5.1 Préparation des échantillons
Voir section 12.1.5

12.2.5.2 Mesure directe

1. Pipetter un prélèvement d'échantillon d'eau (jusqu'à 6 ou 7 mL) dans une éprouvette volumétrique.

   Remarque: Déterminer, avec un autre prélèvement, le volume de NaOH 1 N requis pour la neutralisation.

2. Ajouter 2,0 mL d'agent complexant et mélanger.
3. Ajouter 2,0 mL de solution tampon d'un pH de 7,85 et mélanger.
4. Ajouter le volume de NaOH 1 N déterminé à l'étape 1 ci-dessus et mélanger.
5. Ajouter 10,0 mL d'éthanol et 2,0 mL de solution de bromo-PADAP et mélanger.
6. Diluer à concurrence de 25 mL avec de l'eau désionisée et mélanger.

   Remarque: Le pH de la solution devrait être de 7,6.

7. Laisser reposer pendant 1 h et mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 578 nm avec un spectrophotomètre réglé, au préalable, à un niveau d'absorbance zéro avec un réactif témoin.
8. Préparer une courbe d'étalonnage en répétant toutes ces opérations pour les solutions étalons d'uranium suivantes contenant: 0,0, 1,0 µg, 5,0 µg, 10,0 µg, 20,0 µg, 40,0 µg, 60,0 µg, et 100 µg.

12.2.5.3 Extraction

1. Pipetter un prélèvement (jusqu'à 25 mL) de l'échantillon dans une éprouvette de 25 mm × 160 mm et ajouter 5 mL de solution de NaF 2 % et 2 mL de solution d'acide ascorbique 5 % et mélanger.
2. Ajouter 5,0 mL de solution de OTOP et mélanger vigoureusement pendant 1 min en utilisant un agitateur à tourbillon. Attendre que la séparation des phases se fasse.
3. Pipetter 2,0 mL d'extrait de OTOP dans une éprouvette volumétrique sèche.
4. Ajouter 1,0 mL de solution complexante diluée et mélanger.
5. Ajouter 4,0 mL de solution de bromo-PADAP et mélanger.
6. Ajouter 1,0 mL de solution tampon d'un pH de 8,35 et mélanger.
7. Après 15 min, ajouter 16,0 mL d'éthanol, diluer avec de l'eau désionisée à concurrence de 25 mL et mélanger.
8. Mesurer la couleur à une longueur d'onde de 576 nm après avoir réglé le spectrophotomètre à un niveau d'absorbance zéro avec un réactif témoin.
9. Préparer une courbe d'étalonnage en répétant toutes ces opérations pour une série d'échantillons étalons.

12.2.6 Calculs

Déterminer la concentration d'uranium dans l'échantillon par la formule:

$$\text{µg U par mL} = \frac{\text{µg U de la courbe d'étalonnage}}{\text{mL de prélèvement d'échantillon}}$$

On peut calculer la concentration d'uranium dans l'échantillon de départ lorsqu'on utilise les coefficients de dilution, de concentration et d'extraction appropriés.

12.2.7 Précision
La précision relative prévue est de 10 p. cent.

RÉFÉRENCES

1. Krieger, H.L. et Whittaker, E.L., Report EPA-600/4-80-032. USEPA, Cincinnati, OH., p.10 (1980).
2. Goldin, A.S., Anal. Chem., 33, 406, (1961).
3. Smithson, G.L., CANMET Report 78-22, EMR Canada, Ottawa, Ont. (1978).
4. Kenzie, A.B., Baxter, M.S., McKinley, I.G., Swan, D.S. et Jack, W., Radioanal. Chem., 48, 29 (1979).
5. Michel, J. et Moore, W., Health Phys., 38, 663 (1980).
6. Percival, D.R. et Martin, D.B., Anal. Chem., 46, 1742 (1974).
7. Sill, C.W., Health Phys., 33, 393 (1977).
8. John, F.B., Hahn, P.B., Thome, D.G. et Bretthauer, E.W., Report EMSL-LV-0539-17. USEPA, Las Vegas, NV., (1979).
9. Harley, J.H. ed., EML Procedure Manual HASL-300, Env. Meas. Lab., USDOE, New York, NY, 1972, Procedure E-Ra-03.
10. Kobal, I., Shahin, M., Kristan, J. et Senegavik, M., Health Phys., 27, 381, (1974).
11. Lucas, H.F., Rev. Sci. Instrum., 28, 680, (1957).
12. Mastinu, G.G., Health Phys., 28, 97, (1975).
13. Rushing, D.R., Garcia, W.J. et Clark, D.A., dans "Radiological Health and Safety in Mining and Milling of Nuclear Materials", IAEA, Vienne, Autriche, 187, (1964).
14. Kobal, I. et Kristan, J., Radiochem. Radioanal. Letters, 10, 291, (1972).
15. Higgins, F.B. Jr., Grune, W.N., Smith, B.M. et Terrill, J.G. Jr., J. Am. Water Works Assoc., 53, 63, (1961).
16. Hursh, J.B., J. Am. Water Works Assoc., 46, 43, (1954).
17. Darrall, K.G., Richardson, P.J. et Tyler, J.F.C., Analyst, 98, 610, (1973).
18. Zarov, P.N., Radiokhimiya, 2, 630, (1960).
19. Sebesta, F. et Obdrzalek, M., J. Radioanal. Chem., 59, 119, (1980).
20. Sedlacek, J., Sebesta, F. et Benes, P., J. Radioanal. Chem., 59, 45, (1980).
21. Michel, J., Moore, W.S. et King, P.T., Anal. Chem., 53, 1885, (1981).
22. Moore, W.S. et Reid, D.F., J. Geophys. Res., 78, 8880, (1973).
23. Moore, W.S., Deep-Sea Res., 23, 647, (1976).
24. Bland, C.J., "Natural Radiation Environment III", USDOE Symp. Ser., 51, 633, (1980).
25. Ku, T.L., Huh, C.A. et Chen, P.S., Earth Planet, Sci. Lett., 49, 293, (1980).
26. Chung, Y., ibid., 49, 319, (1980).
27. Wicke, A. et Porstendoerfer, J., J. Radioanal. Chem., 56, 105, (1980).
28. Powers, R.P., Turnage, N.E. et Kanipe, L.G., dans "Natural Radiation Environment III", USDOE Symp. Ser., 51, 640, (1980).
29. Trahey, N.M., Voeks, A.M. et Soriano, M.D., Report NBL-303, USDOE, Argonne, IL. p.131 (1982).
30. Ibid., p.116 et p. 117 (1982).
31. Schery, S.D., Anal. Chem., 52, 1957, (1980).
32. McCurdy, D.E. et Mellor, R.A., Anal. Chem., 53, 2212, (1981).
33. Lowe, D.M., Kennett, T.J., Prestwick, W.V. et Tsai, J.S., J. Radioanal. Chem., 78, 359, (1983).
34. Martin, M.J. et Blichert-Toft, P.H., "Nuclear Data Table", Academic Press, New York, NY, pp. 125-143, (1970).
35. Sill, C.S., Health Phys., 17, 89, (1969).
36. Zimmerman, J.B. et Armstrong, V.C., CANMET Report 76-11, EMR Canada, Ottawa, Ont. (1976).
37. Keisch, B. et Levine, A.S., Anal. Chem., 38, 1969, (1966).
38. Lim, T.P. et Davé, N.K., CIM Bulletin, 74, 97, (1981).
39. Sedlet, J., dans "Treatise on Analytical Chemistry", I.M. Kolthoff et P.H. Elving, Ed., Part II, Vol. 4, Interscience, New York, NY, pp. 219-366, (1966).
40. Dean, J.R. et Chiu, N., Nucl. Instrum. Methods, 233, 253 (1984).
41. Sill, C.W., communication privée.
42. Noyce, J.R., NBS Technical Note #1137, National Bureau of Standards, Washington, DC, (1980).
43. Baratta, E.J. et Feldman, M.H., Topical Report WIN-123, U.S. Atomic-Energy Commission (1961).
44. Humphrey, H.W., Adkins, E.L. et Templin, G.G., Report NLCO-1084, U.S. Atomic-Energy Commission (1975).

45. Iyer, R.H., Jain, H.C., Ramaniah, M.V. et Rao, C.L., Radiochem. Acta, 5, 56 (1966).

46. Johnson, J.O., Water Supply Paper 1696-G, U.S. Geological Survey, Washington, DC, (1971).

47. Kahlos, H. et Asikainen, M., Report SFL-A-19, Institute of Radiation Physics, Helsinki, Finlande (1973).

48. Knauss, K.G., Ku, P.L. et Moore, W.S., Earth Planet. Sci. Lett., 39, 235, (1978).

49. Koide, M. et Bruland, K.W., Anal. Chem. Acta, 75, 1, (1975).

50. Kreiger, H.L., Report EPA-600/4-75-008 (Revised), USEPA, Cincinnati, OH. (1976).

51. Petrow, H.G. et Allen, R.J., Anal. Chem., 33, 1303, (1961).

52. Petrow, H.G., Cover, A., Scheissle, W. et Parsons, E., Anal. Chem., 36, 1600, (1964).

53. Sakanoue, M.T., Nomura, T., Imai, T. et Vzuyama, H., Proceedings of Symposium of Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, Japan, Vol. 1, p. 293, (1973).

54. Sekine, T., Koike, Y. et Sakairi, M., J. Nucl. Sci. Tech., 4, 308, (1966).

55. Smith, K.A., et Mercer, G.R., J. Radioanal. Chem., 5, 303, (1970).

56. Kaufman, A., Trier, R.M., Broecker, W.S. et Feely, H.W., J. Geophys. Res., 78, 8827, (1973).

57. Kuchta, D.R., Rundo, J. et Holtzman, R.B., Proceedings of Symposium on Biological and Environmental Effects of Low-Level Radiation, Chicago, IL., Vol. 11, p. 183, (1976).

58. Tomza, I., Proceedings of the International Conference on Low-Radioactivity Measurements and Applications, Tchécoslovaquie, p. 387, (1977).

59. Chiu, N. et Dean, J.R., Internal Procedure Manual, Monenco Analytical Laboratories, Calgary, Canada, (1983).

60. Sill, C.W. et Williams, R.L., Anal. Chem., 53, 412, (1981).

61. Krebs, C.A. et Whipple, G.H., Report No. UR-501, University of Rochester, Atomic Energy Project, (1957).

62. MacKenzie, A.B. et Scott, R.D., Analyst (London), 104 et 1151, (1979).

63. Helmkamp, R.W., Bale, W.F. et Hrynyszyn, V., Int. J. Applied Radiat. Isotopes, 30, 237, (1979).

64. Blanchard, R.L., Anal. Chem., 38, 189, (1966).

65. Gotchy, R.L. et Schiager, K.J., Health Phys., 17, 199, (1969).

66. Cohen, N. et Kneip, T.J., Health Phys., 17, 125, (1969).

67. Erbacher, O. et Philipp, K., Physik, 51, 318, (1928).

68. Robbins, M.C., Report LA-1904, Los Alamos Scientific Lab., Univ. of California (1955).

69. Gloebel, B., Muth, H. et Oberhausen, E., Strahlentherapie, 131, 218, (1966).

70. Black, S.C., Health Phys., 7, 87, (1961).

71. Erbacher, O. et Philipp, K., Z. Phys. Chem., A150, 214, (1930).

72. Petrow, H.G. et Cover, A., Anal. Chem., 37, 1659, (1965).

73. Sill, C.W. et Willis, C.P., Anal. Chem., 37, 1661, (1965).

74. Aronson, A.L. et Hammond, P.B., Nucleonics, 22, 90, (1964).

75. Talvitie, N.A. et Garcia, W.J., Anal. Chem., 37, 851, (1965).

76. Harrison, A.D.R., Lindsey, A.J. et Phillip, R., Anal. Chim. Acta, 13, 459, (1955).

77. Milland, H.T., Anal. Chem., 35, 1017, (1963).

78. Gorsuch, P.T., Analyst, 84, 135, (1959).

79. Jaworolski, Z., Nukleonika, 8, 333, (1963).

80. Sandell, E.B., "Colorimetric Determinations of Traces of Metals", Interscience, New York, NY, (1959).

81. Bambach, K. et Burkey, R.E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 904, (1942).

82. Korkisch, J. et Feik, F., Anal. Chem., 36, 1793, (1964).

83. Tshimori, P., Bull. Chem. Soc., Japan, 28, 432, (1955).

84. Dedek, W., Z. Anal. Chem., 173, 399, (1960).

85. Bhattacharyys, D.K., Separation Science, 9, 257, (1970).

86. Frieson, W.J. et Jons, J.W., Anal. Chem., 23, 1447, (1951).

87. Dicky, E.E., J. Chem. Educ., 30, 525, (1953).

88. Levi, M.C. et Danon, J., J. Chromatogr., 3, 584, (1960).

89. Sato, P.R., Norris, W.P. et Strain, H.H., Anal. Chem., 27, 521, (1955).

90. Conte, P. et Muxart, R., J. Chromatogr., 3, 96, (1960).

91. Smithson, G.L., CANMET Report 78-22, EMR Canada, Ottawa, Ont., p. 55, (1978).

92. Pehl, R.H., Phys. Today., 30, 11 et 50, (1977).
93. Sill, C.W., Anal. Chem., 49, 618, (1977).
94. Sill, C.W., Puphal, K.W. et Hindman, F.D., Anal. Chem., 46, 1725, (1974).
95. Hyde, E.K., "The Radiochemistry of Thorium", NAS-NS-3004, (1960).
96. Wrenn, M.E., Singh, N.P., Ibrahim, S.A. et Cohen, N., Anal. Chem., 50, 1712, (1978).
97. Petrow, H.G., Sohn, B. et Allen, R.J., Anal. Chem., 33, 1301, (1961).
98. Durham, R.W. et Joshi, H.R., J. Radioanal. Chem., 52, 181, (1979).
99. Sill, C.W., Anal. Chem., 36, 675, (1964).
100. de Villiers, A.H. et Windish, J.P., Brit. J. Ind. Med., 21, 94, (1969).
101. Rock, R.L. "Sampling Mine Atmospheres for Potential Alpha Energy Due to the Presence of Radon-220 (Thoron) Daughters", MESA Information Report 1015 (1974).
102. Busigin, A., Van der Voorem, A.W. et Phillips, C.R., "Attached and Unattached Radon Daughters; Measurements and Measurement Techniques in Uranium Mines and in the Laboratory", Commission de contrôle de l'énergie atomique, Canada, Ottawa, Ont. Décembre (1978).
103. Busigin, A.W., Van der Voorem, H.H., Lin, P. et Phillips, C.R., Mineral Sci. Eng., 11, 193, (1979).
104. Janka, K. et Lehtimaki, M., Rev. Sci. Instrum., 53, 523, (1982).
105. McLaughlin, J.P. et Nolan, P.J., Proc. R. Ir. Acad., 68, 55, (1969).
106. Dalu, G.A. et Dalu, G., Atti. Conv. Ass. Geofis. Ital., 19, 791, (1969).
107. Dalu, G. et Dalu, G.A., J. Aerosol Sci., 2, 247, (1971).
108. Morse, R.H., "Radon Counters in Uranium Exploration", International Atomic Energy Agency, Vienne, Autriche, (1976).
109. Czarnecki, R.F. et Pacer, J.C., USDOE Report GJBX-13(83), Grand Junction, CO, (1983).
110. Fleischer, R.L., Hart, H.R. et Mogro-Camero, A., Nucl. Instrum. Methods, 173, 169, (1980).
111. Fremlin, J.H. et Abu Jarad, F., Nucl. Instrum. Methods, 173, 197, (1980).
112. Fremlin, J.H. et Abu Jarad, F., Nucl. Instrum. Methods, 173, 201, (1980).
113. Nakahara, H., Kudo, H., Alba, F. et Murakami Y., Nucl. Instrum. Methods, 171, 171, (1983).
114. Cohen, B.L. et Cohen, E.S., Health Phys., 45, 501, (1983).
115. Maki, Y. et Tanaka, F., J. Radioanal. Chem., 79, 141, (1983).
116. Prichard, H.M., Health Phys., 45, 493, (1983).
117. Murakami, Y. et Horiuchi, K., J. Radioanal. Chem., 52, 275, (1979).
118. Shearer, S.D. et Sill, C.W., Health Phys., 17, 77, (1969).
119. Sill, C.W., Health Phys., 16, 371, (1969).
120. George, A.C. et Breslin, A.J., "Measurements of Environmental Radon with Integrating Instruments", dans "Methods for Measuring Radiation in and around Uranium Mills", E.D. Harwood, Ed., Atomic Industrial Forum, Inc., Washington, DC, (1977).
121. Nyberg, P.C. et Bernhardt, D.E., Health Phys., 45, 539, (1983).
122. Thomas, J.W., EML Procedures Manual HASL-327, Env. Meas. Lab., USDOE, New York, NY, (1977).
123. McVey, J.R., Franklin, J.C. et Shaw, D.M., Min. Congress J., 6, 49, (1977).
124. Wrenn, M.E., Spitz, H. et Cohen, N., IEEE Trans. Nucl. Sci., 22, 645, (1975).
125. Scheibel, H.G., Porstendorfer, J. et Wicke, A., Nucl. Instrum. Methods, 165, 345, (1979).
126. Schery, S.D., Gaeddert, D.H. et Wilkening, M.H., Rev. Sci. Instrum., 51, 338, (1980).
127. Nazaroff, W.W., Rev. Sci. Instrum., 54, 1277, (1983).
128. Perdue, P.T., Legett, R.W. et Haywood, F.F., dans "Natural Radiation Environment III", DOE Symp. Ser., 51, 347 (1980).
129. Rodden, C.J. Ed., "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", McGraw-Hill, New York, NY, 1950.
130. Rodden, C.J., Anal. Chem., 25, 1598, (1953).
131. Rodden, C.J. et Tregoning, J.J., "Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium, in Their Ores", U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1955.

132. Grimaldi, F.S., May, I. et Fletcher, H.H., U.S. Geol. Survey Circ #199, (1952).

133. Grimaldi, F.S., May, I., Fletcher, H.H. et Titcomb, I., U.S. Geol. Survey Bull. #1006, (1954).

134. Palei, P.N., "Analytical Chemistry of Uranium", traduit par N. Kaner, Ann Arbor, Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1970.

135. Savvin, S.B., Talanta, 8, 673 (1961).

136. Ibid, 11, 1 (1964).

137. Ibid, 11, 7 (1964).

138. Kadam, B.V., Maiti, B. et Sathe, R.M. Analyst, 106, 724 (1981).

139. Isaeva, A.A., Golovanov, V.I. et Presnyakova, O.E., Radiokhimiya, 19, 94 (1977); Chem. Abstr., 87, 11209x (1977).

140. Ohnishi, K., Hori, Y. et Tomari, Y., Buneski Kagaku, 26, 74 (1977); Chem. Abstr., 86, 176952b (1977).

141. Chung, K.T., Fen Hsi Hua Hsueh, 7, 106, (1979); Chem. Abstr., 92, 64187y (1980).

142. Keil, R., Z. Anal. Chem., 297, 384 (1979); Chem. Abstr., 91, 203808W (1979).

143. Reinhardt, K.H. et Mueller, H.J., Z. Anal. Chem., 292, 359 (1978); Chem. Abstr., 90, 28790q (1979).

144. Geary, W.J., Nickless, G. et Pillard, F.H., Anal. Chim. Acta, 26, 575, (1962).

145. Sommer, W., Ivanov, V.M. et Novotna, H., Talanta, 14, 329 (1967).

146. Florence, T.M. et Farrar, Y.J., Anal. Chem., 35, 1613, (1963).

147. Pakalns, P., Anal. Chim. Acta, 120, 289, (1980).

148. Johnson, D.A. et Florence, T.M., Anal. Chim. Acta, 53, 73, (1971).

149. Lyle, S.J. et Tamizi, M., Anal. Chim. Acta, 121, 341, (1980).

150. Pakalns, P., Mikrochim Acta, 1, 339, (1980); Chem. Abstr., 94, 52552s (1981).

151. Kreiger, H.L. et Whittaker, E.L., "Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water", U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinatti, OH, 1980, Method 908.1.

152. Bodnar, L.Z. et Percival, D.R., "Analytical Chemistry Branch Procedures Manual", U.S. Department of Energy, Radiological and Environmental Sciences Laboratory, Idaho Falls, ID, 1982, Method U-1.

153. Hues, A.D., Henicksman, A.L., Ashley, W.H. et Romero, D., "The Fluorometric Determination of Uranium in Natural Water", Los Alamos Scientific Laborataory, Informal Report LA-6683-MS, 1977.

154. Owens, J.W., "Fluorometric Determination of Uranium in Environmental Materials", Los Alamos Scientific Laboratory, Informal Report LA-6338-MS, 1976.

155. Centanni, F.A., Rosa, S.M. et DeSesa, M.A., Anal. Chem., 28, 1651, (1956).

156. Price, G.R., Ferretti, R.J. et Schwartz, S.S., Anal. Chem., 25, 322, (1953).

157. "1983 Annual Book of ASTM Standards", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1983, Volume 11.01, Method D2907-75.

158. Harley, J.H., ed., EML Procedures Manual HASL-300, Env. Meas. Lab. USDOE, New York, NY, 1972, Method E-U-01.

159. Donaldson, E.M., "Methods for the Analysis of Ores, Rocks and Related Materials", 2nd Ed. Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, Canada, 1982, p. 251.

160. McElhaney, R.J., Caylor, J.D., Cole, S.H., Futrell, T.L. et Giles, V.M., Report Y-2111, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1978.

161. Stephens, F.B., Hangen, G.R. et Richardson, J.H., Report UCID-17549, National Technical Information Service, Springfield, VA, (1977).

162. Campen, W. et Baechmann, K., Mikrochim. Acta, 2, 159 (1979); Chem. Abstr., 92, 134971a, (1980).

163. Hinton, E.R. Jr. et White, L.E., Anal. Lett., 14, 947, (1981).

164. Perry, D.L., Klainer, S.M., Bowman, H.R., Milanovich, F.R., Hirschfeld, T. et Miller, S., Anal. Chem., 53, 1048, (1981).

165. White, L.E., Report Y-2205, National Technical Information Service, Springfield, VA, (1980).

166. Johnston, M.V. et Wright, J.C., Anal. Chem., 53, 1050, (1981).

167. Zook, A.C. et Pietri, C.E., dans Anal. Chem. Nucl. Technol., Proc. Conf. Anal. Chem. Energy Technol., W.S. Lyon Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 41-7 (1982).

168. Zook, A.C. et Collins, L.H., U.S. NBS Special Publ., 582, 147, (1980).

169. Bian, Y.S., Huanjing Baohu, 6, 28 et 37, (1981).

170. Lyon, W.S., Radiochem. Radioanal. Lett., 22, 357, (1975).

171. Lyon, W.S., Radiochem. Radioanal. Lett., 23, 1, (1975).

172. Lyon, W.S., Radiochem. Radioanal. Lett., 29, 223, (1977).

173. Brits, R.J.N. et Smith, M.C.B., Anal. Chem., 49, 67, (1977).

174. Holzbecker, J. et Ryan, D.E., Anal. Chim. Acta, 119, 405, (1980).

175. Kuleff, I. et Kostadinov, K.N., J. Radioanal. Chem., 46, 365, (1978).

176. Hirose, A. et Ishii, D., J. Radioanal. Chem., 46, 211, (1978).

177. Ward, F.N. et Price, V., J. Geochem. Explor., 13, 97, (1980).

178. Hathaway, L.R. et James, G.W., Anal. Chem., 47, 2035, (1975).

179. Carovajal, G.S., Mahan, K.I. et Leyden, D.E., Anal. Chim. Acta, 135, 205, (1982).

180. Burba, P., Gleitsmann, B. et Lieser, K.H., Z. Anal. Chem., 289, 28 (1978); Chem. Abstr., 88, 126113z (1978).

181. Vane, R.A., Stewart, W.D. et Barker, M., Adv. X-ray Anal., 23, 81, (1980).

182. Amos, M.D. et Willis, J.B., Spectrochim Acta, 22, 1325, (1966).

183. Martin, M.J., Analyst, 96, 843, (1971).

184. Mavrodineanu, R. et Bioteux, H., "Flame Spectroscopy", Wiley, New York, NY, p. 429, (1965).

185. Alder, J.F. et Das, B.C., Analyst, 102, 564, (1977).

186. Alder, J.F. et Das, B.C., At. Absorpt. Newsl., 17, 63, (1978).

187. Scott, R.H., Strasheim, A. et Kokot, M.L., Anal. Chim. Acta, 82, 67, (1976).

188. Homi, C.S. et Manabe, R.M., Proceedings of the 23rd Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology held in Gatlinburg, TN, p. 335, (1979).

189. Sill, C.W. et Willis, C.P., Anal. Chem., 49, 302, (1977).

190. Sill, C.W., U.S. NBS Special Publication #422, 463, (1976).

191. Harley, J.H., ed., EML Procedures Manual HASL-300, Env. Meas. Lab., US DOE, New York, NY, (1972), Procedure E-Sr-01.

192. Smithson, G.L., CANMET Report 78-22, EMR Canada, Ottawa, Ont., p. 53, (1978).

193. Smith, G.F., Anal. Chim. Acta, 8, 397, (1953).

194. Chemical Safety Data Sheet SD-11, Manufacturing Chemists Association of the U.S., Washington, DC, (1965).

195. Schumacher, J.C., ed., "Perchlorates", ACS Monograph No. 146, American Chemical Society, Washington, DC, (1960).

196. Bland, C.J., Int. J. Applied Radiation and Isotopes, 35, 279, (1984).

197. Bodnar, L.Z. et Percival, D.R., "Analytical Chemistry Branch Procedures Manual" U.S. Department of Energy, Radiological and Environmental Licences Laboratory, Idaho Falls, ID, 1982, Method GA/B-2.

198. Kreiger, H.L. et Whittaker, E.L., "Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water" U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 1980, Method 900.0.

199. "1983 Annual Book of ASTM Standards", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1983, Volume 11.01, Methods D1943-81 and D1890-81.

200. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15th Ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1980, Method 703.

201. Harley, J.H., ed. EML Procedures Manual HASL-300, Env Meas. Lab., US DOE, New York, NY, 1972, Procedure E-00-05.

202. Wayman, N.A., Glissmeyer, J.A., Silker, W.B. et Endres, G.W.R., "Methods for Assessing Background Levels of Radiation and Radioactive Materials in the Environment Around Uranium Mills", U.S. Nuclear Regulatory Commission, Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, 1980 Section 6.0.

203. Sill, C.W. et Olson, D.G., Anal. Chem., 42, 1596, (1970).

204. Steger, H.F. et Smith, C.W., CANMET Report MRP/MSL83-149(J), EMR Canada, Ottawa, Ont., (1983).

205. Kreiger, H.L. et Whittaker, E.L., Report EPA-600/4-80-80-032, USEPA, Cincinnati, OH, p. 47 (1980).

206. Ibid., p. 49 (1980).

207. Brazzano, E. et Gersini, G., Anal. Chim. Acta, 38, 457, (1967).

208. Westland, A.D. et Kantipuly, C.J., Talanta, 30, 751, (1983).

209. Anon., PG Report 685 (W), U.K. At. Energy Auth. Rep., Lancashire, England (1965).

210. Thomas, J.W. et Le Clare, P.C., Health Phys., 18, 113, (1970).

211. Lim, T.P. et Davé, N.K., CANMET Elliot Lake Lab., Elliot Lake, Ont., communication personnelle.

212. Kerr, G.D., Trans. Am. Nucl. Soc., 17, 542, (1973).

ANNEXE A

Estimation et rapport des incertitudes opérationnelles (précision) dans les dosages radiochimiques

ANNEXE A

Estimation et rapport des incertitudes opérationnelles (précision) dans les dosages radiochimiques

Il incombe aux radiochimistes qui effectuent des dosages d'activité isotopique de faire une estimation des incertitudes sur les mesures qu'ils ont rapportées. L'omission de cette étape importante de la recherche conduirait à une fausse interprétation et une mauvaise utilisation des résultats. Tout rapport analytique devrait comporter un énoncé très clair de l'ordre de grandeur de l'incertitude correspondant à chaque résultat dans le rapport. De plus, les matériaux standard de référence d'étalonnage (MSR) et la méthodologie utilisée devraient être cités en référence. Ceci est particulièrement important à l'ère des programmes de mesure multi-laboratoires et des bases de données largement accessibles.

Plusieurs publications ont traité du problème de l'ambiguïté dans le rapport des incertitudes associées aux valeurs mesurées (A.1–A.4). Sill a fait l'ébauche d'un protocole qui s'appplique aux mesures radiochimiques et qui est destiné à être employé par la Division de chimie analytique des laboratoires américains en Recherches et Développement (A.1). Miedema a préparé une estimation pour le rapport des résultats dans un laboratoire chimique/radiochimique à Eldorado Resources Ltd. et a suggéré un protocole pour le rapport des incertitudes (A.4). Quelques caractéristiques de ces protocoles ont été adoptées dans la convention suivante proposée pour le rapport des incertitudes.

1. Les unités SI devraient être utilisées, par exemple, Bq/g pour l'activité spécifique. (Par définition, un picocurie équivaut à exactement 0,037 becquerel.)

2. Chaque résultat devrait être accompagné d'une estimation (±) du degré de précision dans le laboratoire où la mesure est effectuée. L'estimation de la précision devrait être le résultat d'un procédé complet, tel que déterminé dans le laboratoire où les mesures ont été effectuées. Le seuil de probabilité de l'estimation devrait être indiqué (1σ, 2σ, . . .); pour être conforme à la pratique antérieure et pour conserver l'uniformité du système, il est recommandé d'utiliser le seuil de probabilité de un sigma. Les activités et les demi-vies des matériaux standard de référence (MSR) d'étalonnage qui entrent dans les calculs de l'activité devraient être considérées comme des constantes absolues dans l'estimation de cette précision.

3. Les valeurs inférieures à la "limite de détection" devraient être rapportées telles que calculées avec leurs incertitudes correspondantes.

4. L'identité et l'incertitude globale des MSR utilisés pour les mesures de l'activité devraient être citées comme source potentielle d'erreur systématique sur la valeur calculée par rapport à l'activité absolue. Les valeurs de demi-vies ou les activités spécifiques isotopiques communément acceptées devraient être utilisées et citées.

5. Exemple:

Échantillon	Ra-226 trouvé	Bq/g
84-3401	0,02 ± 0,04	(1σ)
84-3402	14,80 ± 0,44	(1σ)
84-3403	−0,01 ± 0,04	(1σ)

REMARQUE:

Les incertitudes représentées reflètent la précision estimée des mesures. Ces valeurs sont calculées à partir de MSR4959-193 du NBS ayant une incertitude globale estimée à ± 1,26 % dans la masse du radium-226. L'activité spécifique du radium-226 de $3{,}659 \times 10^4$ Bq/μg et $t_{1/2}$ = 1 599 ans ont été utilisés pour la conversion de l'activité et la correction des erreurs introduites par la désintégration des MSR. Le radium-226 a été dosé par spectrométrie alpha après avoir été isolé de l'échantillon de base (Manuel de méthodes radioanalytiques, Programme national de recherche sur les résidus d'uranium, Chiu et Dean, éd., Énergie, Mines et Ressources, Canada, 1985).

Les méthodes proposées dans ce manuel présentent des formules pour le calcul de l'incertitude (σ_{cs}) sur la valeur d'une activité donnée due à la propagation des incertitudes dans les mesures de comptage qui entrent dans le calcul de l'activité. Les sections traitant de la précision soulignent également l'existence d'autres facteurs qui peuvent influencer la précision totale de la méthode (σ_T) tels que les erreurs de pipettage, les effets de géométrie du comptage, l'échantillonnage représentatif, etc. L'effet combiné de tous ces facteurs devrait montrer un comportement normal (erreur gaussienne) pour la méthode, telle que mise en application dans un laboratoire donné, caractérisé par un écart-type effectif, (σ_p). Si on suppose que σ_p ne dépend pas de l'activité, la formule

$$\sigma_T^2 = \sigma_{cs}^2 + \sigma_p^2$$

fournit un moyen pour estimer la valeur effective de σ_p à partir d'une répétition du dosage de l'activité isotopique dans une matière de référence homogène. L'erreur de comptage devrait être maintenue constante (et idéalement petite comparée à l'incertitude globale) pour l'estimation. On peut ensuite estimer la valeur de σ_T (et par conséquent celle de σ_p) à partir de l'erreur standard (s_n) de n mesures répétées, indépendantes, par la formule:

$$\sigma_T = (t_{0,05,n-1}/1,96) \times s_n$$

où:

$$s_n = \left[\sum_i^n (A_i - \bar{A})/(n - 1) \right]^{0,5}$$

où:

A_i = l'activité déterminée,

$\bar{A}$ = moyenne de n mesures,

$t_{0,05,n-1}$ = t de l'étudiant à un seuil de probabilité de 5 % pour $n-1$ degrés de liberté,

1,96 = intervalle d'erreur en unités de σ contenant 95 % de toutes les valeurs pour une distribution rigoureusement gaussienne. Le facteur $(t_{0,05,n-1}/1,96)$ tient compte de l'incertitude dans l'estimation $\bar{A} = \bar{A}_\infty$ lorsque n est petit.

Idéalement, au cours d'un programme de mise au point efficace et de contrôle de la qualité, les σ_p seront estimés par l'équipe de laboratoire à partir de mesures répétées effectuées sur un certain nombre de différentes matières homogènes correspondant aux types d'échantillons à mesurer, et des valeurs opérationnelles réalistes seront établies. On peut ensuite utiliser ces dernières avec les valeurs de σ_{cs} calculées pour évaluer les précisions totales en laboratoire.

L'incertitude globale en laboratoire peut aussi être estimée à partir de la propagation des erreurs statistiques des paramètres qui entrent dans les calculs (A.5), pourvu que ces erreurs puissent être estimées séparément, et que tous les paramètres qui varient de façon importante soient inclus.

L'expression des incertitudes de laboratoire à "un sigma" suppose que la distribution gaussienne de probabilité s'applique à la répétabilité de la mesure dans un laboratoire donné. Ceci veut dire que le laboratoire prévoit, en s'appuyant sur des données statistiques raisonnables, que la valeur rapportée s'écarterait de la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesures par plus de $1,96\sigma$ avec une probabilité de seulement 5 p. cent ou par plus de $2,58\sigma$ avec une probabilité de seulement 1 p. cent. Pour rendre cette hypothèse réaliste à un seuil de probabilité de 5 p. cent (soit un niveau de confiance de 95 p. cent), on suggère de multiplier par le facteur approprié les erreurs standard de composantes déterminées à partir d'un nombre restreint de mesures, comme montré au tableau A.1, pour estimer les valeurs de sigma effectives utilisées dans les formules de propagation.

Tableau A.1 Valeurs de t de l'étudiant à un niveau de précision de 5 p. cent divisées par 1,96

$n-1$	$t_{0,05,n-1}/1,96$
1	6,48
2	2,19
3	1,62
4	1,42
5	1,31
6	1,25
7	1,20
8	1,18
9	1,15
10	1,14
15	1,09
20	1,07

RÉFÉRENCES

A.1 Sill, C.W., "Reporting of analytical results"; dans Requirements for an Effective National Ionizing Radiation Measurements Program. NBS Special Publication 603, pp. A15–A18; Washington, National Bureau of Standards; 1981.

A.2 Eisenhart, C., "Expression of the uncertainties of final results"; dans Precision Measurements and Calibration: Statistical Concepts and Procedures, Special Publication 300, Volume 1; Washington, National Bureau of Standards; 1969. (Réimpression tirée de Science 160:1201–1204; 1968.)

A.3 Ku, H.H., "Expressions of imprecision, systematic error and uncertainty associated with a reported value"; op. cit. (Réimpression tirée de Measurements and Data, juillet–août: pp. 72–77; 1968.)

A.4 Miedema, M.C., "The reporting of results from the analytical laboratory"; Report AR84–2; Eldorado Resources Ltd.; 1984.

A.5 Ku, H.H., "Statistical concepts in metrology"; dans Precision Measurements and Calibration: Statistical Concepts and Procedures, Special Publication 300, Volume 1; Washington, National Bureau of Standards; 1969. (Réimpression tirée de Handbook of Industrial Metrology, American Society of Tool and Manufacturing Engineers; pp. 20–50; New York, Prentice-Hall, 1967.)